# Untersuchungen an schlecht kristallisierten Calciumsilikathydraten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Friedhelm Zimmermann
aus Essen
D 188

1969

# Untersuchungen an schlecht kristallisierten Calciumsilikathydraten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Friedhelm Zimmermann
aus Essen
D 188

Tag der mündlichen Prüfung: 12. 2. 1969

Tag der Promotion: 13. MRZ. 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Funk

2. Berichterstatter: Professor Dr. K. F. Jahr

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

# Inhaltsverzeichnis


| | Seite |
|---|---|
| I. Einleitung und Problemstellung | 1 |
| II. Untersuchungen an schlecht kristallisierten Calciumsilikathydraten | 9 |
| 1. Darstellung der Calciumsilikathydrate und ihre Zusammensetzung | 9 |
| A. Darstellung durch Fällung aus Lösungen von Calciumperchlorat und Natriumsilikat | 9 |
| a. Bereitung der Stammlösungen | 9 |
| b. Die angewendeten Fällungsbedingungen | 10 |
| c. Zusammensetzung der gefällten Calciumsilikathydrate | 13 |
| d. Hydrothermalbehandlung der Fällungsprodukte | 13 |
| B. Darstellung durch Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ | 14 |
| 2. Röntgenographische Untersuchungen | 18 |
| 3. Elektronenoptische Untersuchungen | 26 |
| 4. A. Methodik zur Ermittlung des Kondensationszustandes von Silikatanionen | 30 |
| B. Der Kondensationsgrad der Silikatanionen in den untersuchten Calciumsilikathydraten | 35 |
| III. Diskussion der erhaltenen Ergebnisse | 44 |
| IV. Zusammenfassung | 49 |
| V. Bildanhang | 51 |
| VI. Literaturverzeichnis | 55 |

## I. Einleitung und Problemstellung.

Im System $CaO-SiO_2-H_2O$ gibt es etwa 16 definierte Calciumsilikathydrate. Sie sind meist gut kristallisiert und entstehen oberhalb von 120° C oder kommen in der Natur als Minerale vor. Sie geben charakteristische Röntgendiagramme, weil sie in ihren Kristallen dreidimensional geordnet sind. Die Konstitution eines Teiles dieser definierten, gut kristallisierten Calciumsilikathydrate wurde durch Röntgenstrukturanalyse geklärt (1).

Weniger weiß man bisher über die unterschiedlich zusammengesetzten Calciumsilikathydrate, die unterhalb von 120° C entstehen. Sie sind durch ihre linienarmen, fast identischen Röntgendiagramme, die eine schlechte kristalline Ausbildung anzeigen, nicht unterscheidbar. Ihre Konstitution ist unbekannt, eine Röntgenstrukturanalyse läßt sich wegen der schlechten kristallinen Ausbildung nicht durchführen. Gerade diese Calciumsilikathydrate spielen aber in der Zementpraxis eine ausschlaggebende Rolle, denn sie gehören neben den Calciumaluminathydraten zu den erhärtungsfähigen Bestandteilen des Portlandzementes. Bei der Wassereinwirkung auf Zement entstehen nämlich aus $Ca_2SiO_4$ und $Ca_3SiO_5$, die zusammen etwa 80% des Portlandzementes ausmachen, verschieden zusammengesetzte, bisher aber untereinander noch kaum unterscheidbare Calciumsilikathydrate, die die hydraulische Erhärtung bewirken.

Zahlreiche Untersuchungen wurden auf diesem Gebiete wegen der technischen Bedeutung durchgeführt (2). Sie führten unter anderem zu dem Ergebnis, daß schlecht kristallisierte Calciumsilikathydrate mit einander sehr

ähnlichen, linienarmen Röntgendiagrammen auf folgenden Wegen darstellbar sind:

1. Bei der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ und $Ca_3SiO_5$.
2. Aus CaO, $SiO_2$ und $H_2O$.
3. Durch Fällung von gelösten Calciumsalzen mit einer Natriumsilikatlösung.

Alle diese auf verschiedenen Wegen und oft mit verschiedener Zusammensetzung entstehenden Calciumsilikathydrate (a CaO·b $SiO_2$· c $H_2O$) haben, wenn sie unterhalb von 120° C entstehen, als Erkennungsmerkmal gemeinsam, daß sie im Röntgendiagramm die stärksten Interferenzen immer bei gleichen d(Å)-Werten zeigen. Diese Interferenzen stimmen mit den stärksten Interferenzen des Naturminerals Tobermorit überein. Funk (3) hat diese schlecht kristallisierten Calciumsilikathydrate daher als "tobermoritähnliche Phasen" bezeichnet, wenn ihr CaO/$SiO_2$-Verhältnis zwischen 0.8 und 2.0 liegt.

Der Tobermorit ist ein zuerst bei Tobermory in Schottland gefundenes Mineral der Zusammensetzung 5 CaO·6 $SiO_2$· 5 $H_2O$ und der Strukturformel $Ca_5(Si_6O_{18}H_2)$·4 $H_2O$. Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Megaw und Kelsey (4) durchgeführt. Im Tobermorit sind die $SiO_4$-Tetraeder in einer Polysilikatstruktur angeordnet. Ihre Verknüpfung erfolgt so, daß sogenannte Dreierketten (5) entstehen.

Eine Unterscheidung schlecht kristallisierter Calciumsilikathydrate unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgte bisher auf eine für den Chemiker unbefriedigende Weise.

Da gibt es einmal die von Taylor vorgeschlagene Unterscheidung in zwei Gruppen nach dem Kalkgehalt, die sich auf den an Silikat gebundenen Kalk bezieht. Häufig ist in den Calciumsilikathydraten auch noch freies $Ca(OH)_2$ enthalten, das aber nach Franke (6) durch Extraktion

mit Acetessigester-Isobutanol abtrennbar ist. Taylor (7) machte den Vorschlag, Calciumsilikathydrate mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 0.8 bis 1.33 als CSH (I) und solche mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1.33 bis 2.00 als CSH (II) zu bezeichnen.

Bei elektronenoptischer Betrachtung ließen sich häufig morphologische Verschiedenheiten an den kleinsten Partikeln feststellen. Ob diese aber zur Unterscheidung und Charakterisierung von Tobermoritphasen geeignet sind, war in Ermangelung näherer Kenntnisse über den inneren Aufbau dieser Formen nicht zu sagen. Zur Unterscheidung der schlecht kristallisierten Calciumsilikathydrate war die Registrierung sowohl der Röntgendiagramme als auch der Form deswegen noch nicht befriedigend, weil sich damit keine Aussagen über die Konstitution machen ließen.

Deshalb blieben auch folgende wichtige Fragen ungeklärt: Handelt es sich bei den verschiedenen Calciumsilikathydraten schlechter kristalliner Ausbildung und unterschiedlicher Zusammensetzung um einheitliche Substanzen? Was ist die Ursache für das Zustandekommen von Calciumsilikathydraten mit unterschiedlicher Zusammensetzung? Es könnte beispielsweise eine mischkristallartige Einlagerung von $Ca(OH)_2$ oder eine $Ca(OH)_2$-Adsorption oder ein Gemisch verschieden zusammengesetzter Calciumsilikathydrate vorliegen.

Da die Voraussetzung zur Röntgenstrukturanalyse, nämlich eine gute kristalline Ausbildung einzelner Teilchen, fehlt, ist ein Fortschritt in verschiedenen mit der chemischen Konstitution zusammenhängenden Fragen durch eine physikalische oder chemische Methode zu erwarten, mit der eine Bestimmung des Kondensationsgrades von Silikatanionen möglich ist.

Es gibt verschiedene, vorwiegend physikalische Methoden, um die Polykondensation von Kieselsäuren in Lösungen zu untersuchen, dazu gehört die Bestimmung des Kondensationsgrades von in Wasser gelösten Kieselsäuren durch Ermittlung des Molekulargewichtes mit Hilfe der Salzkryoskopie, der Dialyse, der Diffusion, der Lichtstreuung oder der Ultrazentrifuge (8.-11.). Diese Methoden liefern Werte, die für die untersuchten Kieselsäuren das durchschnittliche Molekulargewicht verschieden hochkondensierter Kieselsäuren angeben. Bei in Wasser unlöslichen Silikaten, um die es sich ja bei den Calciumsilikathydraten handelt, sind Aussagen über den Kondensationszustand der Silikatanionen mit Hilfe dieser Methoden nicht möglich.

Die Unlöslichkeit in Wasser und der amorphe Charakter erfordern eine neue Methode, die Aussagen über den Kondensationsgrad der Silikatanionen in Calciumsilikathydraten zuläßt.

Eine solche chemische Methode ist erst dann aussagekräftig, wenn das zu untersuchende Silikat so in die betreffende Kieselsäure umgesetzt und auf diese Weise in Lösung gebracht werden kann, daß keine merkliche Hydrolyse oder Polykondensation der Silikatanionen erfolgt.

Funk (12) hat nun vor einiger Zeit gefunden, daß es möglich ist, niedrig- und hochkondensierte Silikate zu unterscheiden. Die Unterscheidung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit von niedrig- und hochkondensierten Silikaten in methanolischer Chlorwasserstoffsäure.

Damit ergibt sich für die niedrigkondensierten, löslichen Silikate die Möglichkeit, die seit langem bekannte Methode anzuwenden, bei der gelöste Kieselsäuren durch Komplexierung mit Molybdatlösung analytisch bestimmt werden (13, 14). Durch die Bildung des Silicomolybdatkomplexes wird die monomere Kieselsäure sofort

komplexiert, langsamer erfolgt die Reaktion des Molybdates mit den anderen in Lösung befindlichen Kieselsäuren, weil diese erst durch Hydrolyse von Si—O—Si-Bindungen aufgespalten werden müssen, um dann als monomere Kieselsäure mit der Molybdatlösung reagieren zu können.

Es hat sich gezeigt, daß nach einer gewissen Zeit, die vom Kondensationsgrad der Silikatanionen abhängig ist, auch ungelöste Polykieselsäureanionen durch Molybdatlösung - nach einer hydrolytischen Aufspaltung - als Silicomolybdänsäure bestimmt werden können (15,16).

Funk und Frydrych (16) untersuchten die Komplexbildungskurven von einigen definierten, niedrigkondensierten Kieselsäuren, die durch Lösen einiger Testsilikate in methanolischer Chlorwasserstoffsäure erhalten wurden. Die dazu experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten für die Komplexierung solcher verschiedenen Kieselsäuren ermöglichen es, das Verhalten auch anderer, höher kondensierter Silikatanionen gegenüber der Molybdatlösung abzuschätzen.

Nach dieser Methode, die im Abschnitt II.4.a. dieser Arbeit beschrieben ist, werden die Anionengrößen in tobermoritähnlichen Phasen bestimmt.

Weitz, Francke und Schuchard (13) lieferten für diese Methode die Grundlagen, die in einem ähnlichen Verfahren, das von Thilo, Wieker und Stade (17) ausgearbeitet wurde, von diesen ebenfalls zur Untersuchung von Kondensationsgraden der Silikatanionen verwendet wurden. Bei ihrem Verfahren wird das zu untersuchende Silikat in Salz- oder Schwefelsäure gelöst und die anschließende Bildung der Silicomolybdänsäure kolorimetrisch verfolgt.

Thilo (18) berichtet von Untersuchungen nach dieser Methode. So haben er und Mitarbeiter Silikatanionen in

kristallisierten Calciumsilikathydraten enthalten sind und wodurch sie möglicherweise verändert werden. Dabei sollen Ergebnisse und Kenntnisse erweitert werden, die durch vorangegangene Untersuchungen an schlecht kristallisierten Calciumsilikathydraten in meiner Diplomarbeit (23) erhalten wurden. Danach sind schlecht kristallisierte Calciumsilikathydrate, die durch Fällung aus wässriger Lösung von $Ca(ClO_4)_2$ und $Na_2H_2SiO_4$ erhalten wurden, aufgrund ihrer Löslichkeit in methanolischer Salzsäure mono- oder niedrigmolekular. Durch Hydrothermalbehandlung im Autoklaven, so wurde gefunden, wandeln sich die schlecht kristallisierten Calciumsilikathydrate in besser kristallisierte Calciumsilikathydrate um. Dabei tritt auch im Kondensationsgrad der Silikatanionen eine Änderung ein. Aus den mono- bzw. niedrigkondensierten Silikatanionen entstehen bei der Autoklavenbehandlung die hochkondensierten Silikatketten- und Silikatdoppelkettenanionen des Tobermorits, bzw. Xonotlits (24).

Wie schon erwähnt, entstehen schlecht kristallisierte Calciumsilikathydrate sowohl durch Fällung aus wässriger Lösung von Calciumsalzen mit Natriumsilikaten als auch bei der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$.

Die Hydratation des Monosilikates ß-$Ca_2SiO_4$ wurde schon früher von verschiedenen Autoren genauer untersucht (25.-30). Oberhalb von 120° C verläuft die Hydratation des ß-$Ca_2SiO_4$ zu kristallisierten Verbindungen, deren Konstitutionen durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurden. Unterhalb von 120° C entstehen, wie schon erwähnt, die schlecht kristallisierten Calciumsilikathydrate unbekannter Konstitution mit variabler Zusammensetzung neben $Ca(OH)_2$ (25, 28,29).

Diese schlecht kristallisierten Calciumsilikathydrate aus ß-$Ca_2SiO_4$ sollen in der folgenden Arbeit aufgrund ihrer bisher festgestellten Ähnlichkeit mit den Fällungsprodukten erneut hergestellt und der Kondensationszustand ihrer Anionen untersucht werden, ob und welche

Gemeinsamkeiten in konstitutioneller Hinsicht bestehen. Vor allem sollen auch die Veränderungen festgestellt werden, welche die primär monomeren Silikatanionen im Verlauf der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ erleiden.

## II. Untersuchungen an schlecht kristallisierten Calciumsilikathydraten.

### 1. Darstellung der Calciumsilikathydrate und ihre Zusammensetzung.

Die im Rahmen dieser Arbeit benötigten Calciumsilikathydrate unterschiedlicher Zusammensetzung wurden auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt: Einmal durch Fällung aus wässriger Lösung von Calciumperchlorat [$Ca(ClO_4)_2$] und Natriumsilikat [$Na_2H_2SiO_4 \cdot 8\ H_2O$], zum anderen durch Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$.

#### A. Darstellung durch Fällung aus Lösungen von Calciumperchlorat und Natriumsilikat.

Die Calciumsilikathydrate sind - besonders im feuchten Zustand - nicht indifferent gegenüber Kohlendioxyd. Sie reagieren schon an der normalen Zimmerluft momentan unter Bildung von Calcit und Kieselsäure. Deswegen mußte bei allen präparativen Arbeiten zur Herstellung der Calciumsilikathydrate darauf geachtet werden, unter Ausschluß von Kohlensäure zu arbeiten. Es wurde nur $CO_2$-freies, destilliertes Wasser verwendet.

##### a. Bereitung der Stammlösungen.

Die 1 molare wässrige $Na_2H_2SiO_4$-Lösung.

80,01 g NaOH, das von dem an der Oberfläche adsorbiertem $CO_2$ durch Waschen mit $CO_2$-freiem, destillierten Wasser gereinigt war, wurde in etwa 500 ml $CO_2$-freiem, destillierten Wasser gelöst und dann 60,02 g $SiO_2$ in Form amorpher, $H_2O$-haltiger Kieselsäure eingetragen. Die entstehende, klare Lösung von $Na_2H_2SiO_4$ wurde auf 1000 ml aufgefüllt, so daß eine 1 molare Lösung erhalten wurde.

Die 1 molare wässrige $Ca(ClO_4)_2$-Lösung.

In 296 g $HClO_4$ (70%-ig), das entspricht 200,8 g $HClO_4$ (100%-ig), wurden etwas mehr als das Äquivalentgewicht von 100,09 g $CaCO_3$ eingetragen. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde vom ungelösten $CaCO_3$ abfiltriert, eventuell noch vorhandenes Kohlendioxyd wurde durch Kochen vertrieben. Um beim Erkalten eine erneute $CO_2$-Aufnahme zu verhindern, wurde die auf 1000 ml aufgefüllte Lösung an eine KOH-Waschflasche angeschlossen, um aus der beim Erkalten eindringenden Luft die Kohlensäure zu binden.

Mit diesen beiden Stammlösungen wurden die im folgenden Abschnitt beschriebenen Fällungen durchgeführt.

b. Die angewendeten Fällungsbedingungen (s. Tabelle 1).

Es hat sich gezeigt, daß bei einer Verwendung äquivalenter Mengen der oben beschriebenen Stammlösungen Calciumsilikathydrate mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von ungefähr 1,0 entstehen. Für die folgenden Untersuchungen sollen aber Calciumsilikathydrate unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden. Dazu wurde das $Na_2O/SiO_2$-Verhältnis in der bereiteten Natriumsilikatlösung für verschiedene Fällungen variiert. Das geschah durch Zugabe verschiedener, berechneter Mengen von 5 n HCl oder 3 n NaOH zu der jeweiligen Natriumsilikatlösung.

Fällung I

Vorgelegt: 500 ml einer 0,1 m $Ca(ClO_4)_2$-Lösung
Zugegeben: 500 ml einer 0,1 m $Na_2H_2SiO_4$-Lösung, die aus 50 ml der Stammlösung durch Zugabe von 4 ml 5 n HCl und durch Auffüllen mit $CO_2$-freiem, destillierten Wasser auf 500 ml erhalten wurde. Die $Na_2H_2SiO_4$-Lösung bekam dadurch ein $Na_2O/SiO_2$-Verhältnis von 0,8. Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Calciumionenkonzentration in der Vorlage während des Fällungsvorganges wurden 55,5 ml 1 n $Ca(ClO_4)_2$-Lösung in gleichem Maße zugetropft, wie Calciumionen

durch Zugabe von Natriumsilikatlösung verbraucht wurden. Während des circa 15 Minuten dauernden Fällungsvorganges wurde mit einem Schraubenrührer intensiv gerührt, die Temperatur der Lösung betrug 23° C.

Fällung II

Vorgelegt: 500 ml einer 0,1 m $Ca(ClO_4)_2$-Lösung
Zugegeben: 500 ml einer 0,1 m $Na_2H_2SiO_4$-Lösung, bei gleichzeitiger Zugabe von 55,5 ml einer 1 m $Ca(ClO_4)_2$-Lösung zur Aufrechterhaltung einer konstanten Calciumionenkonzentration in der Lösung während des Fällungsvorganges. Sonst gleiche Bedingungen wie bei Fällung I.

Fällung III

Vorgelegt: 500 ml einer 0,1 m $Ca(ClO_4)_2$-Lösung
Zugegeben: 500 ml einer 0,1 m $Na_2H_2SiO_4$-Lösung, die aus 50 ml der Stammlösung durch Zugabe von 10 ml 3 n Natronlauge und durch Auffüllen mit $CO_2$-freiem, destillierten Wasser auf 500 ml erhalten wurde. Sonst gleiche Bedingungen wie unter Fällung I.

Fällung IV

Vorgelegt: 500 ml einer 0,1 m $Ca(ClO_4)_2$-Lösung
Zugegeben: 500 ml einer 0,1 m $Na_2H_2SiO_4$-Lösung, die aus 50 ml der Stammlösung durch Zugabe von 16,66 ml 3 n Natronlauge und durch Auffüllen mit $CO_2$-freiem, destillierten Wasser auf 500 ml erhalten wurde. Sonst gleiche Bedingungen wie unter Fällung I.

Die erhaltenen Fällungsprodukte I, II, III und IV sind Calciumsilikathydrate. Die Fällungen wurden in einem 2 l Vierhalskolben vorgenommen, durch den ein mäßiger Stickstoffstrom geleitet wurde. Der Stickstoff wurde durch eine KOH enthaltende Waschflasche von eventuell vorhandenem $CO_2$ befreit.

Die Calciumsilikathydrate fielen alle als mehr oder weniger voluminöse Gele aus. Die Fällungsgele wurden auf

einer Porzellanfilternutsche unter einem Plastikzelt, durch das dauernd $CO_2$-freier Stickstoff geleitet wurde, abgesaugt.

| | AUSGANGSPRODUKTE ( wässrige Lösung ) ( je 500 ml ) | FÄLLUNGSBEDINGUNGEN Zugabe-zeit | t° C | $[Ca^{++}]$ in der Vorlage | ENDPRODUKT: CALCIUMSILIKAT-HYDRAT $CaO/SiO_2$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,1 m $Ca(ClO_4)_2$ 0,1 m $Na_2H_2SiO_4$ mit $Na_2O/SiO_2$ = 0,8 | 15 Min. | 25 | konstant | 0,92 | I |
| 2. | 0,1 m $Ca(ClO_4)_2$ 0,1 m $Na_2H_2SiO_4$ mit $Na_2O/SiO_2$ = 1,0 | 15 Min. | 25 | konstant | 1,06 | II |
| 3. | 0,1 m $Ca(ClO_4)_2$ 0,1 m $Na_2H_2SiO_4$ mit $Na_2O/SiO_2$ = 1,3 | 15 Min. | 25 | konstant | 1,23 | III |
| 4. | 0,1 m $Ca(ClO_4)_2$ 0,1 m $Na_2H_2SiO_4$ mit $Na_2O/SiO_2$ = 1,5 | 15 Min. | 25 | konstant | 1,33 | IV |

Tabelle 1: Übersicht über die hergestellten Fällungsprodukte

Alle vier Präparate wurden auf der Nutsche mit wenig $CO_2$-freiem, destillierten Wasser viermal sorgfältig gewaschen. Es konnten daraufhin keine $ClO_4^-$-Ionen mehr als $KClO_4$ im Waschwasser, das zur Konzentrierung auf wenige Milliliter eingedampft wurde, nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit dieser Nachweisreaktion ist nicht besonders groß, darum wurden die Präparate noch dreimal gewaschen, um eventuell nicht mehr nachzuweisende, aber in kleiner Konzentration noch vorhandene $ClO_4^-$-Ionen ebenfalls zu entfernen.

Nach dem Absaugen und Waschen wurden alle Fällungsprodukte noch feucht in Polyäthylenflaschen unter Stickstoff bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

Die Fällungsgele waren umso voluminöser, je größer das $Na_2O/SiO_2$-Verhältnis der zur Fällung verwendeten Natriumsilikatlösung war.

c. Zusammensetzung der gefällten Calciumsilikathydrate. (s. Tabelle 1)

Von allen hergestellten Calciumsilikathydraten wurde das $CaO/SiO_2$-Verhältnis bestimmt, da die Calciumsilikathydrate meist nicht als stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen entstehen.

Die Bestimmung der Kieselsäure erfolgte gravimetrisch als $SiO_2$ nach dreimaligem Abrauchen der hergestellten Calciumsilikathydrate mit 30%-iger HCl und Glühen des $SiO_2$-Hydrogels, das nach der Wiederaufnahme des trockenen Rückstandes mit verdünnter HCl ausgefallen war, bei 1100° C.

Das CaO wurde ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Im Filtrat des $SiO_2$-Hydrogelniederschlages wurden die Calciumionen als Calciumoxalat gefällt, durch Glühen bei 1000° C wurde das Calciumoxalat in das Calciumoxyd überführt und ausgewogen.

Der Gesamtgehalt an Wasser wurde hier nicht bestimmt, denn für die hier hergestellten Calciumsilikathydrate ist der Gesamtgehalt an Wasser keine charakteristische Größe, denn er setzt sich aus den verschiedenen Wasserarten (Adsorptionswasser, Konstitutionswasser, Kristallwasser etc.) zusammen.

Oben beschriebene Fällungen wurden je dreimal durchgeführt, um festzustellen, ob sich Calciumsilikathydrate mit gleichen $CaO/SiO_2$-Verhältnissen auf diesem Wege reproduzierbar herstellen lassen. Es hat sich gezeigt, daß dies der Fall ist.

d. Hydrothermalbehandlung der Fällungsprodukte. (s. Tabelle 2)

Ein Teil der Fällungsprodukte I, II, III und IV wurde in noch feuchtem Zustand im Autoklaven hydrothermal bei gesättigtem Wasserdampfdruck behandelt. Dabei wurden die Temperatur und die Dauer der Hydrothermalbehandlung variiert.

| AUSGANGSPRODUKTE ( s. Tabelle 1 ) | AUTOKLAVENBEHANDLUNG Temperatur | Dauer | ENDPRODUKT: CALCIUM-SILIKATHYDRAT $CaO/SiO_2$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|
| I | 130° C | 34 Tage | 0,82 | I A |
| I | 130° C | 80 Tage | 0,82 | I B |
| I | 150° C | 46 Tage | 0,82 | I C |
| II | 130° C | 34 Tage | 1,06 | II A |
| II | 130° C | 80 Tage | 1,06 | II B |
| II | 150° C | 46 Tage | 1,06 | II C |
| III | 130° C | 34 Tage | 1,23 | III A |
| III | 130° C | 80 Tage | 1,23 | III B |
| III | 150° C | 46 Tage | 1,23 | III C |
| IV | 130° C | 34 Tage | 1,33 | IV A |
| IV | 130° C | 80 Tage | 1,33 | IV B |
| IV | 150° C | 46 Tage | 1,33 | IV C |

Tabelle 2: Übersicht über die erhaltenen Hydrothermalprodukte.

Als Gefäße wurden kleine Silbertiegel benutzt, die in Kleinautoklaven gebracht wurden. Vor der Behandlung wurde die Luft aus dem Autoklaven mit Stickstoff verdrängt.

Die Autoklavenprodukte wurden unter gleichen Bedingungen im Vacuum (14 Torr) über KOH getrocknet, pulverisiert und unter Stickstoff in Polyäthylenflaschen für die folgenden Untersuchungen aufbewahrt.

B. Darstellung durch Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$. (s. Tabelle 3-5)

Zunächst wurde aus 2 $CaCO_3$ und $SiO_2$·aq. durch dreimal 6-stündiges Erhitzen bei 1400° C $Ca_2SiO_4$ hergestellt (29). Durch mehrmaliges gutes Durchmischen wurde die Substanz homogenisiert. Beim Erkalten wurde die Substanz mit 0,3 Gewichtsprozenten $Ca_3(BO_3)_2$ vermischt und anschließend erneut bei 1400° C erhitzt. Dieser Zusatz verhindert das Entstehen der hydraulisch nicht wirksamen $\gamma$-Form des $Ca_2SiO_4$ (31).

| AUSGANGSPRODUKT | HYDRATATION mit je 100 ml | Temperatur | Dauer | HYDRATATIONS-ENDPRODUKT Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|
| 10 g ß-$Ca_2SiO_4$ | 1 n NaOH | 25° C | 215 Tage | V |
| 10 g ß-$Ca_2SiO_4$ | 2 n NaOH | 25° C | 215 Tage | VI |
| 10 g ß-$Ca_2SiO_4$ | 3 n NaOH | 25° C | 215 Tage | VII |
| 10 g ß-$Ca_2SiO_4$ | gesättigte $Ca(OH)_2$-Lösung | 25° C | 360 Tage | VIII |
| 10 g ß-$Ca_2SiO_4$ | übersättigte $Ca(OH)_2$-Lösung | 25° C | 215 Tage | IX |

Tabelle 3: Übersicht über die durchgeführten Hydratationen von ß-$Ca_2SiO_4$.

Die entstandene ß-Form des $Ca_2SiO_4$ dient als Ausgangssubstanz für die im folgenden beschriebenen Hydratationsreaktionen, die, wie bekannt (32), zu "tobermoritähnlichen Phasen" führen. Es sollen zuerst die Endprodukte der Hydratation erhalten und später untersucht werden.

Die Hydratation wurde in rotierenden 100 ml Polyäthylenflaschen, die gut verschlossen waren, um das Eindringen von $CO_2$ aus der Luft während der Hydratation zu verhindern, durchgeführt. Die Reaktionsansätze gehen aus Tabelle 3 hervor.

Die übersättigte Lösung von $Ca(OH)_2$ wurde hergestellt, indem man zu einer $CaCl_2$-Lösung eine äquivalente NaOH-Lösung gab, so daß bei 25° C eine Lösung mit circa 30 Millimol $Ca(OH)_2$/Liter (= 2,2 g $Ca(OH)_2$/Liter) entstand (33). Die normale Löslichkeit liegt bei 20 Millimol $Ca(OH)_2$/Liter.

Untersuchungen über die Hydratationszeit, die notwendig ist, um das "tobermoritähnliche" Endprodukt zu erhalten, wurden schon früher durchgeführt (26,29,34,35,36). Deswegen wurden die fünf Hydratationen hinreichend lange

durchgeführt. Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer gaben über den vollständigen Verlauf der Hydratation genügend Sicherheit.

Die Endprodukte der Hydratation, mit V, VI, VII, VIII und IX bezeichnet, wurden mit der Lösungsphase zur weiteren Verwendung in Polyäthylenflaschen gut verschlossen aufbewahrt. Diese Calciumsilikathydrate sollen zusammen mit den Fällungsprodukten und deren Hydrothermalprodukten untersucht werden.

| AUSGANGSPRODUKTE | HYDRATATION | | HYDRATATIONSZWISCHENPRODUKT | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Temperatur | Dauer | $H_2O$-Gehalt nach Trocknen über KOH im Vacuum | $CaO/SiO_2$ nach Extraktion von $Ca(OH)_2$ | Bezeichnung |
| 3,14 g ß-$Ca_2SiO_4$ | 23° C | 0 Tage | 0% | 2,06 | X |
| 3,14 g ß-$Ca_2SiO_4$, 31,4 ml übersättigte $Ca(OH)_2$-Lösung | 23° C | 13 Tage | 4,8% | 1,95 | XI |
| 3,68 g ß-$Ca_2SiO_4$, 36,8 ml übersättigte $Ca(OH)_2$-Lösung | 23° C | 27 Tage | 8,0% | 1,78 | XII |
| 3,79 g ß-$Ca_2SiO_4$, 37,9 ml übersättigte $Ca(OH)_2$-Lösung | 23° C | 50 Tage | 13,4% | 1,73 | XIII |
| 4,91 g ß-$Ca_2SiO_4$, 49,1 ml übersättigte $Ca(OH)_2$-Lösung | 23° C | 73 Tage | 18,6% | 1,51 | XIV |
| 3,80 g ß-$Ca_2SiO_4$, 38,0 ml übersättigte $Ca(OH)_2$-Lösung | 23° C | 101 Tage | 19,0% | 1,53 | XV |
| 3,30 g ß-$Ca_2SiO_4$, 33,0 ml übersättigte $Ca(OH)_2$-Lösung | 23° C | 143 Tage | 19,6% | 1,51 | XVI |

Tabelle 4: Übersicht über die bei der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit übersättigter Lösung von $Ca(OH)_2$ entnommenen Hydratationszwischenprodukte.

Untersucht wurde auch schon der Verlauf der Hydratation hinsichtlich des Charakters der dabei intermediär auftretenden Zwischenprodukte (28,29,36). Diese Untersuchungen sollen aber durch die in dieser Arbeit angewendete Methode zur Bestimmung des Kondensationsgrades von Silikatanionen ergänzt werden. Dazu wurden zusätzlich sieben Proben ß-$Ca_2SiO_4$ mit einer übersättigten $Ca(OH)_2$-Lösung angesetzt und in Polyäthylenflaschen bei 23° C gedreht.(Tabelle 4) Nach einer bestimmten Zeit wurde jeweils eine Probe

entnommen und sofort untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an den in der Tabelle 4 aufgeführten Zwischenprodukten werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschrieben.

Abschließend wurden dann noch solche Calciumsilikathydrate hergestellt, die durch hydrothermale Nachbehandlung im Autoklaven bei Temperaturen zwischen 100° und 180° C aus dem Hydratationsendprodukt von ß-$Ca_2SiO_4$ und einer übersättigten Lösung von $Ca(OH)_2$ entstehen (s. Tabelle 5).

| AUSGANGSPRODUKT ( s. Tabelle 4 ) | HYDROTHERMALE NACHBEHANDLUNG | | HYDROTHERMAL-PRODUKT Bezeichnung |
|---|---|---|---|
| | Temperatur | Dauer | |
| Hydratations-produkt XVI | 100° C | 14 Tage | XVII |
| Hydratations-produkt XVI | 130° C | 14 Tage | XVIII |
| Hydratations-produkt XVI | 150° C | 14 Tage | XIX |
| Hydratations-produkt XVI | 180° C | 24 Tage | XX |

Tabelle 5: Übersicht über die durch hydrothermale Nachbehandlung des Hydratationsendproduktes aus ß-$Ca_2SiO_4$ mit übersättigter Lösung von $Ca(OH)_2$ hergestellten Calciumsilikathydrate.

2. Röntgenographische Untersuchungen.

Die röntgenographischen Untersuchungen der gepulverten Präparate wurden mit dem "Kristalloflex II" der Firma Siemens und dem "Müller Mikro 111" der Firma Philips durchgeführt. Es wurde Kupfer k$\alpha$-Strahlung mit einem Nickelfilter verwendet.

Die auf den Debye-Scherrer-Aufnahmen auftretenden Linien wurden ausgemessen und sind in den Strichdiagrammen aller Präparate aufgezeichnet worden. Der Radius der Röntgenkameras ist so gewählt, daß der auf den Debye-Scherrer-Aufnahmen in Millimetern gemessene Abstand symmetrischer Interferenzlinien des Pulverdiagrammes gerade dem doppelten Beugungswinkel in Graden entspricht.

Die Interferenzen bei großen d(Å)-Werten werden bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen durch den Primärstrahl überdeckt. Bei diesen Kleinwinkelinterferenzen (Basisinterferenzen) handelt es sich aber um charakteristische, für die einzelnen Tobermoritphasen wichtige Daten. Darum wurden von allen Präparaten zusätzlich Aufnahmen mit einem Zählrohrgoniometer angefertigt, und deren Interferenzlinien in die Diagramme mitaufgezeichnet.

Die Impulse wurden mit einem Proportionalzählrohr aufgenommen und von einem elektronischen Kompensographen niedergeschrieben. Alle Diagramme wurden also durch Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen und der Röntgendiffraktogramme angefertigt. Die Höhe der Striche gibt die Intensität des jeweiligen Reflexes an.

Die Fällungsprodukte (Calciumsilikathydrate) mit verschiedenem $CaO/SiO_2$-Verhältnis sind einander ähnlich. Sie sind in Nebenlinien, je nach dem $CaO/SiO_2$-Verhältnis, unterschiedlich. Sie enthalten meist zwischen 10 und 20 Linien. In den Röntgeninterferenzen bei 1.66 Å, 1.82 Å,

2.80 Å, 3.04 Å und 5.66 Å stimmen sie überein, eine starke Linie liegt im Bereich zwischen 12 und 14 Å. Es sind dies die Interferenzlagen, die für schlecht kristallisierte, tobermoritähnliche Phasen allgemein als charakteristisch angesehen werden.

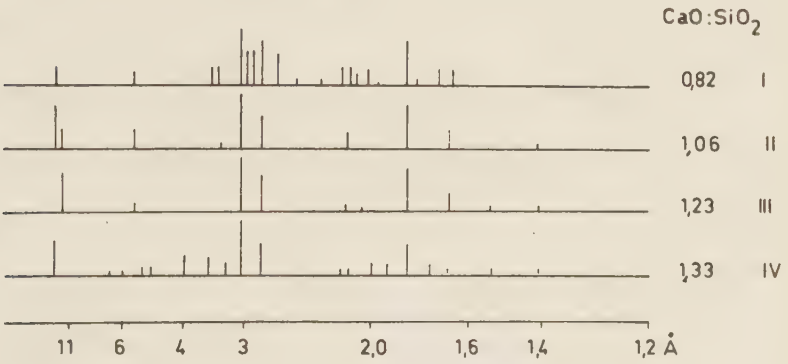


Abbildung 1: Röntgendiagramme der durch Fällung hergestellten Calciumsilikathydrate.

Andere Interferenzen treten offenbar in Abhängigkeit vom $CaO/SiO_2$-Verhältnis bei verschiedenen Linienlagen mit geringer Intensität auf. Das linienreichste Diagramm zeigt dasjenige Fällungsprodukt, das ein $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 0,82 hat und dem Naturmineral Tobermorit ($CaO:SiO_2:H_2O$ = 5:6:5) im $CaO/SiO_2$-Verhältnis am nächsten kommt.

Eine strenge Unterscheidung der Fällungsprodukte mit verschiedenem $CaO/SiO_2$-Verhältnis ist aufgrund ihrer Röntgendiagramme demnach nicht möglich (s. Abbildung 1)

Unterschiede im Röntgendiagramm dieser Fällungsprodukte sind jedoch nach einer Hydrothermalbehandlung erkennbar, wobei sich sowohl die Lage als auch die Intensität der

der Linien ändern kann, und zwar in Abhängigkeit sowohl von der Temperatur und Dauer der Autoklavenbehandlung als auch vom $CaO/SiO_2$-Verhältnis.

Eine 34-tägige Hydrothermalbehandlung bei 130° C ergab nur bei $CaO/SiO_2$-Verhältnissen von 0,82 und 1,06 linienreichere Röntgendiagramme. Das läßt darauf schließen, daß

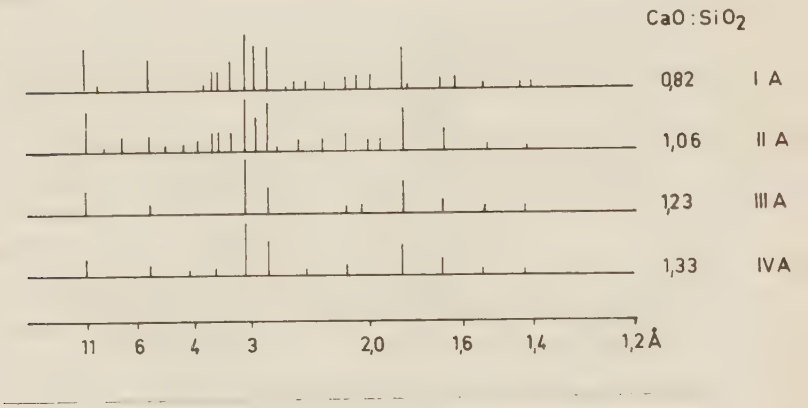


Abbildung 2: Röntgendiagramme der 34 Tage bei 130° C hydrothermal behandelten Fällungsprodukte.

sich die Kristallausbildung dieser Präparate gegenüber der der Fällungsprodukte verbessert hat. Die Hauptinterferenzen zeigen eine Übereinstimmung mit dem des Naturminerals Tobermorit (Ballycraigy) (24), ohne daß alle Linien des Tobermoritdiagramms auftreten (s. Abbildung 3). Gegenüber den gelartigen Fällungsprodukten hat sich hier schon ein besser geordnetes Gitter gebildet, das wahrscheinlich deswegen allmählich in Tobermorit übergeht, weil das $CaO/SiO_2$-Verhältnis dem des Naturminerals Tobermorit nahe kommt. Die Diagramme der an Kalk reicheren Hydrothermalprodukte mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,23 und 1,33 sind im Vergleich zu den kalkärmeren linienärmer und also auch schlechter kristallisiert. Sie lassen im Diagramm noch keine bekannten, kristallisierten Calciumsilikathydrate erkennen.

Das Calciumsilikathydrat mit dem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,06, das dem Xonotlit in der Zusammensetzung nahe kommt ($CaO:SiO_2:H_2O$ = 6:6:1) (37), zeigt nach dieser Behandlung auch einige charakteristische Interferenzen des Xonotlits.

Nach 80-tägiger Autoklavenbehandlung bei 130° C sind die Veränderungen an den Röntgendiagrammen unterschiedlich (s. Abbildung 3).

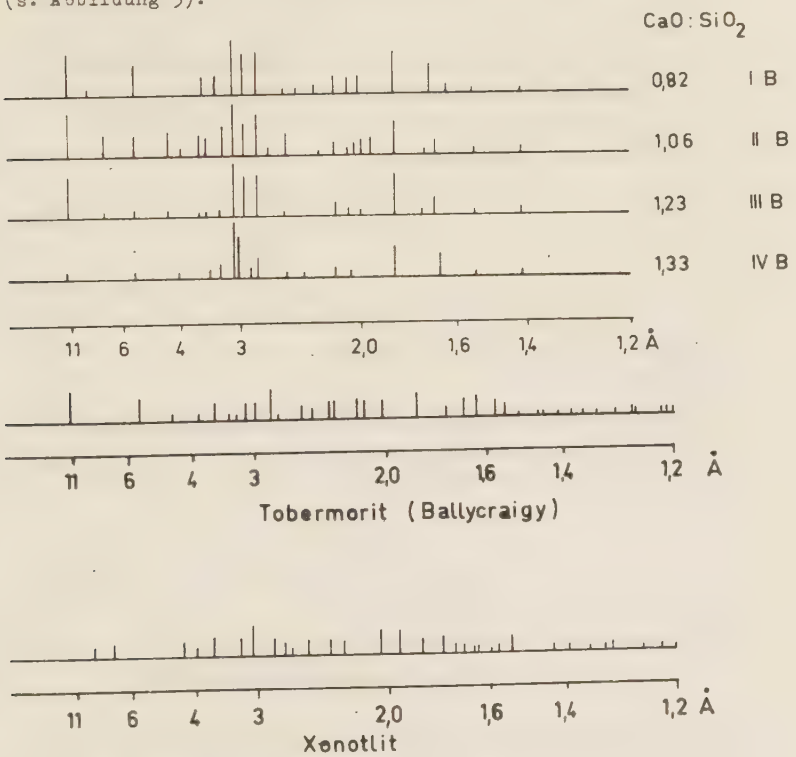


Abbildung 3: Röntgendiagramme der 80 Tage bei 130° C hydrothermal behandelten Fällungsprodukte und der Naturminerale Tobermorit (Ballycraigy) und Xonotlit.

Kaum verändert gegenüber denen, die nach 34-tägiger Behandlung bei 130° C entstanden, sind die Diagramme der Hydrothermalpräparate mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 0,82 und 1,06. Es gibt nur geringfügige Lageverschiebungen an einigen Interferenzen. Die kalkreicheren Calciumsilikathydrate mit $CaO/SiO_2$-Verhältnissen von 1,23 und 1,33 sind nach dieser längeren Behandlungszeit im Autoklaven auch linienreicher geworden.

Eine Erhöhung der Temperatur bei der Hydrothermalbehandlung auf 150° C (bei 46-tägiger Behandlungsdauer) gibt Substanzen mit weiter veränderten, linienreicheren Röntgendiagrammen (s. Abbildung 4).

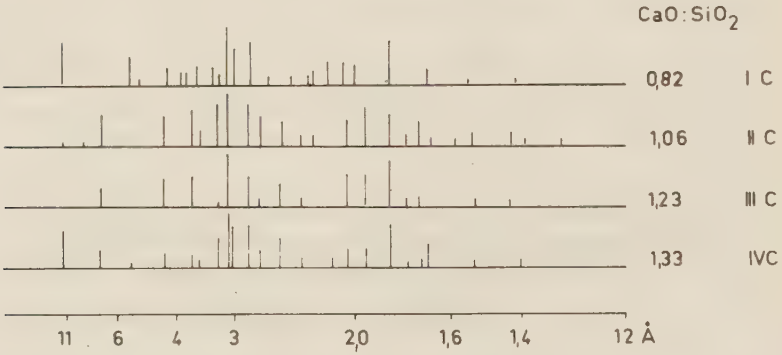


Abbildung 4: Röntgendiagramme der 46 Tage bei 150° C hydrothermal behandelten Fällungsprodukte.

Die Kristallordnung der Präparate ist besser geworden. Während bei allen Hydrothermalprodukten die Hauptinterferenzen des Tobermorits zu beobachten sind, zeigen die Hydrothermalprodukte mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,23 und 1,33 daneben auch charakteristische Interferenzen des Xonotlits. Das Präparat mit dem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,06 zeigt fast nur noch die Linien des Xonotlits (24).

Bei dem Calciumsilikathydrat mit dem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 0,82 sind nur die Interferenzen des Tobermorits zu finden. Offensichtlich reicht der geringe Kalkgehalt dieses Präparates nicht aus, den kalkreicheren Xonotlit zu bilden.

Die Röntgendiagramme des mit verschiedenen Lösungen hydratisierten ß-$Ca_2SiO_4$ (s. Abbildung 5) sind untereinander ähnlich. Die Diagramme sind linienarm und stimmen in den Hauptlinien im wesentlichen überein. Diese Linien

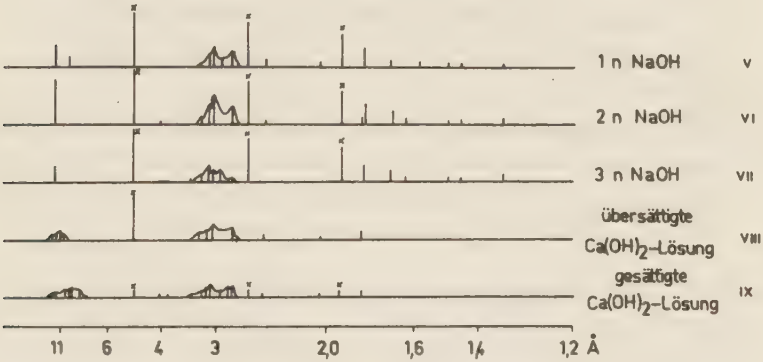


Abbildung 5: Röntgendiagramme der durch Hydratation bei 23° C mit verschiedenen Lösungen entstandenen Calciumsilikathydrate (mit x bezeichnete Interferenzen stammen vom $Ca(OH)_2$).

werden allgemein in den tobermoritähnlichen Phasen gefunden. Es sind dies die Interferenzen bei 3,03 Å, 2,80 Å und 1,81 Å und eine Basisinterferenz zwischen 9 und 12 Å, die nach Taylor (2) den Schichtenabstand im Gitter angibt.

Fast identisch sind die Diagramme der Hydratationsendprodukte, die aus ß-$Ca_2SiO_4$ mit gesättigter und übersättigter Lösung von $Ca(OH)_2$ entstanden sind. Ihre Interferenzen sind breit und diffus und liegen bei 9,8 Å,

3,05 Å, 2,80 Å und 1,81 Å. Das Hydratationsendprodukt aus ß-$Ca_2SiO_4$ und einer gesättigten Lösung von $Ca(OH)_2$ zeigt noch eine Interferenz bei 1,56 Å.

Die Hydratationsendprodukte, die aus ß-$Ca_2SiO_4$ mit 1 n, 2 n und 3 n Natronlauge hergestellt wurden, haben schärfere Interferenzen. Hier liegt die Basisinterferenz bei 12.0 Å. Die anderen charakteristischen Interferenzen liegen bei 3,20 Å, 3,04 Å, 2,80 Å, 1,80 Å und 1,69 Å.
Die Interferenz bei 1,69 Å fehlt den Hydratationsprodukten aus ß-$Ca_2SiO_4$ mit $Ca(OH)_2$. Sie wurde aber bei allen Fällungs- und deren Hydrothermalprodukten gefunden. Sie ist auch im Diagramm des Tobermorits (Ballycraigy) enthalten.

Alle Unterschiede in der Intensität, Lage, Anzahl und Schärfe der Interferenzen geben keine charakteristischen Merkmale ab, an denen verschieden hergestellte Hydratationsprodukte des ß-$Ca_2SiO_4$ unterschieden werden können.

Die im Verlauf der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit einer übersättigten Lösung von $Ca(OH)_2$ aufgenommenen Röntgendiagramme der Zwischenprodukte (s. Abbildung 6) lassen erkennen, daß sich die Linien des ß-$Ca_2SiO_4$ mit zunehmender Dauer der Hydratation abschwächen. Dabei steigt bei den Röntgenaufnahmen die Untergrundschwärzung an und die anfangs noch sehr schwachen Interferenzen, die für schlecht kristallisierte Calciumsilikathydrate charakteristisch sind, werden mit fortschreitender Hydratation stärker. Sie sind breit und diffus.
Das Ende der Hydratation läßt sich im Röntgendiagramm daran erkennen, daß alle Linien des ß-$Ca_2SiO_4$ verschwunden sind. Es resultiert ein linienarmes Diagramm mit wenigen breiten und diffusen Linien.

Dieser Verlauf der Hydratation wurde schon früher gefunden (29) und diente als Beweis dafür, daß diese Tobermoritbildung über die Lösungsphase verläuft.

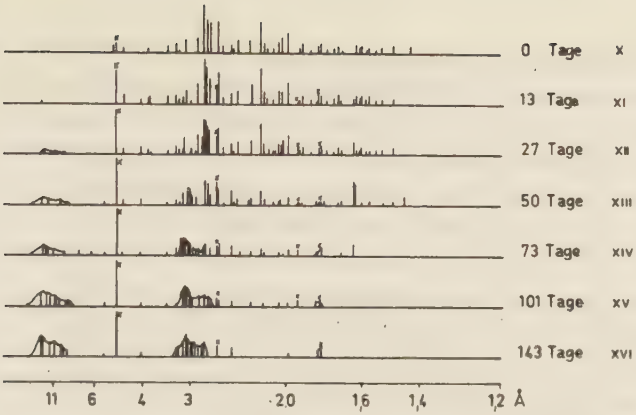


Abbildung 6: Röntgendiagramme der bei der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit übersättigter Lösung von $Ca(OH)_2$ nach verschiedenen Zeiten entnommenen Calciumsilikathydrate (mit x bezeichnete Interferenzen stammen vom $Ca(OH)_2$.).

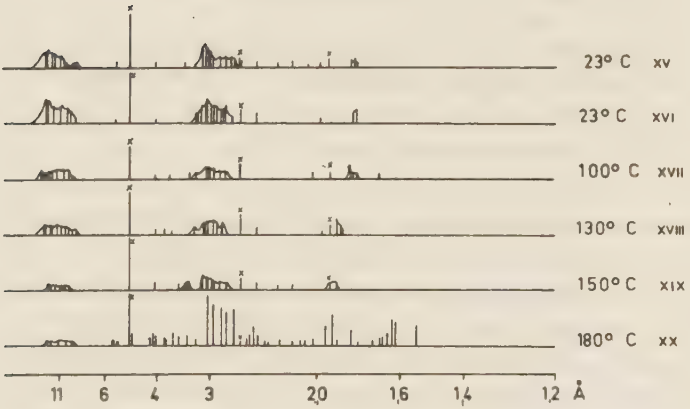


Abbildung 7: Röntgendiagramme der durch hydrothermale Nachbehandlung des Hydratationsendproduktes von ß-$Ca_2SiO_4$ mit übersättigter Lösung von $Ca(OH)_2$ hergestellten Calciumsilikathydrate (mit x bezeichnete Interferenzen stammen vom $Ca(OH)_2$ ).

Bei der hydrothermalen Nachbehandlung des Hydratationsendproduktes von ß-$Ca_2SiO_4$ mit einer übersättigten Lösung von $Ca(OH)_2$ bei Temperaturen von 100° und 130° C verändert sich das Röntgendiagramm kaum. Bei einer Autoklavenbehandlung von 150° C wird das Diagramm linienreicher. Dabei schwächen sich die Interferenzen für "tobermoritähnliche Phasen" ab. Bei einer Hydrothermalbehandlung von 180° C ist das Röntgendiagramm vollkommen verändert. Es ist linienreich und zeigt scharfe Interferenzen, so daß man auf eine gute kristalline Ausbildung des entstandenen Calciumsilikathydrates schließen kann. Die Interferenzen für "tobermoritähnliche Phasen" sind kaum noch zu erkennen. Neben anderen Interferenzen zeigt das Diagramm charakteristische Interferenzen des Hillebrandits ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) (24).

### 3. Elektronenoptische Untersuchungen.

Die elektronenoptischen Aufnahmen wurden mit dem Elmiskop I der Firma Siemens, vorzugsweise bei einer Strahlspannung von 80 kV, im Anorganisch-Chemischen Institut der Freien Universität Berlin angefertigt.

Die für elektronenoptische Aufnahmen notwendige feinste Pulverisierung reichte nach meinen bisherigen Erfahrungen (23) nicht aus; denn die auf das allerfeinste pulverisierten Substanzen sind in ihren kleinsten Partikelchen noch zu sehr zusammengeballt. Man bekommt deswegen mit dem Elektronenstrahl keine brauchbaren Aufnahmen. Hierbei waren bei vielen Proben höchstens die Teilchenecken zu erkennen. Um eine bessere Dispersion zu erreichen, wurden die Präparate vorher mit Ultraschall behandelt. Dazu suspendierte man jeweils 2 mg der Substanz in 2ml Dimethylformamid und behandelte anschließend 45 Minuten lang mit einem Ultraschallgerät der Firma Siemens.

Für die Aufnahmen wurden Einloch-Platin-Iridium Blenden mit einem Lochdurchmesser von 70 µ benutzt. Die Blenden wurden zuerst mit Collodium befilmt, anschließend mit einem Bedampfungsgerät der Firma Siemens durch Kohleabscheidung stabilisiert.
Jeweils ein Tropfen der Präparatsuspension wurde pro Aufnahme benutzt.

Die gefällten Calciumsilikathydrate mit verschiedenem $CaO/SiO_2$-Verhältnis (= 0,82, 1,06, 1,23 und 1,33) zeigen bei elektronenoptischer Betrachtung alle gelförmiges, amorphes Aussehen (Bildanhang: Bild 1). Die Substanzteilchen bleiben trotz Ultraschallbehandlung noch dicht zusammengeballt. An den verschieden zusammengesetzten Fällungsprodukten sind keine unterschiedlichen Formen bei den kleinsten Teilchen zu erkennen.

Nach 34-tägiger Hydrothermalbehandlung bei 130° C verändert sich das Aussehen gegenüber dem der Fällungsprodukte. Die Calciumsilikathydrate mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 0,82 und 1,06 sind deutlich erkennbar kristallisiert (Bildanhang: Bild 2). Die Kristallform ist wenig charakteristisch. Man beobachtet leisten- und plattenähnliche Formen. Die Calciumsilikathydrate mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,23 und 1,33 sind weniger verändert. Man erkennt teilweise gebogene oder ebene Folien. Ein großer Teil erscheint noch amorph (Bildanhang: Bild 3). Diese Hydrothermalprodukte unterscheiden sich in ihrem Aussehen also sowohl von den Fällungsprodukten als auch untereinander, und zwar in Abhängigkeit vom $CaO/SiO_2$-Verhältnis.

Nach 80-tägiger Hydrothermalbehandlung bei 130° C sind die Calciumsilikathydrate mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 0,82 und 1,06 noch denen ähnlich, die nach 34 Tagen bei 130° C entstanden sind, doch scheint der Kristallisationsprozeß weiter fortgeschritten zu sein (Bildanhang: Bild 4). Deutlich erkennbar wird nun die Kristallausbildung

der Präparate mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,23 und 1,33. Während bei dem Calciumsilikathydrat mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,23 neben viel plattenförmig ausgebildeten Kristallen auch verschiedene leistenförmige Teilchen zu erkennen sind (Bildanhang: Bild 5), zeigt das Calciumsilikathydrat mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,33 nur plattenförmige Teilchen.

Nach 46-tägiger Hydrothermalbehandlung bei 150° C zeigen die Calciumsilikathydrate mit allen untersuchten $CaO/SiO_2$-Verhältnissen ein ähnliches Aussehen, sie sind vorwiegend leistenförmig ausgebildet (Bildanhang: Bild 6).

Es wird also beobachtet, daß aus den amorphen, durch Fällung aus wässriger Lösung von Calciumperchlorat und Natriumsilikat hergestellten Calciumsilikathydraten mit $CaO/SiO_2$-Verhältnissen von 0,82, 1,06, 1,23 und 1,33, bei hydrothermaler Behandlung im Autoklaven bei einer bestimmten Temperatur kristalline Hydrothermalprodukte entstehen, die leistenförmiges Aussehen haben. Die Umwandlung, die über gebogene und ebene Platten zu leistenförmigen Kristallen zu gehen scheint, ist hinsichtlich der Umwandlungsgeschwindigkeit wahrscheinlich abhängig vom $CaO/SiO_2$-Verhältnis. Die Umwandlung verläuft bei einer gewissen Minimaltemperatur, die mindestens bei 120° bis 130° C liegen muß, umso schneller, je kleiner das $CaO/SiO_2$-Verhältnis ist.

Die elektronenoptischen Bilder der unter verschiedenen Bedingungen durch vollständige Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ bei 23° C hergestellten Calciumsilikathydrate, die kalkreicher als die Fällungsprodukte sind, zeigen unterschiedliche Partikelformen.

Bei der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung entstehen, wie schon bekannt, nadelförmige Tobermoritphasen in Form von recht großen (3µ) Büscheln (Bildanhang: Bild 7). Bei der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit einer übersättigten $Ca(OH)_2$-Lösung entstehen neben folienförmigen Produkten auch nadelförmige Büschel, die aber

bedeutend kleiner (0,2-0,5µ) sind als die vorher beschriebenen (Bildanhang: Bild 8).

Die Hydratationsendprodukte von ß-$Ca_2SiO_4$ mit verschiedenen Lösungen von Natronlauge (1 n, 2 n und 3 n) sind bei elektronenoptischer Betrachtung untereinander ähnlich. Bei ihnen kann man kaum von kristalliner Ausbildung sprechen (Bildanhang: Bild 9). Sie ähneln in ihrem Aussehen den kalkreichen Calciumsilikathydraten, die durch Fällung entstanden sind. Erste Anzeichen einer kristallinen Ausbildung erkennt man besonders an dem Hydratationsendprodukt von ß-$Ca_2SiO_4$ mit 1 n Natronlauge (Bildanhang: Bild 10).

Bei der elektronenoptischen Betrachtung der im Verlauf der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit einer übersättigten Lösung von $Ca(OH)_2$ nach bestimmten Zeitabständen (s. Tabelle 4) entnommenen Zwischenprodukte erkennt man, daß die ursprünglich vorhandenen ß-$Ca_2SiO_4$-Kristalle (Bildanhang: Bild 11) kontinuierlich aufgezehrt werden (Bildanhang: Bild 12), dafür entstehen folien- und nadelförmige Produkte, letztere in Form haferkornartiger Bündel (Bildanhang: Bild 8).

Nach der hydrothermalen Nachbehandlung des Calciumsilikathydrates, das aus ß-$Ca_2SiO_4$ und übersättigter $Ca(OH)_2$-Lösung entstanden ist, zeigen sich bei einer Behandlung von 100° und 130° C kaum Veränderungen an den kleinsten Teilchen. Erhöht man die Temperatur auf 150° und 180° C, dann beobachtet man, daß markante, breite Leisten entstanden sind, die nadelförmigen Teilchen sind dafür verschwunden.

Über die elektronenmikroskopisch feststellbaren Formen der verschiedenen Calciumsilikathydrate lassen sich folgende Aussagen machen:
Calciumsilikathydrate, die durch Fällung aus wässriger Lösung von Calciumperchlorat und Natriumsilikat mit verschiedenen $CaO/SiO_2$-Verhältnissen hergestellt wurden, haben gelförmiges Aussehen. Ihre Hydrothermalprodukte sind bei den in dieser Arbeit angewendeten Temperaturen

kristallin. Es läßt sich nicht eine bestimmte Form einer bestimmten Zusammensetzung zuordnen. Es überwiegen folien- und leistenförmige Teilchen.

Calciumsilikathydrate, die durch Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ auf verschiedenen Wegen hergestellt wurden, haben teilweise ein anderes Aussehen. Mit gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung findet man immer nadelförmige Produkte von besonderer Ausdehnung (3 bis 4µ). Die Nadeln sind bündelförmig aneinandergelagert. Die Hydratation mit übersättigter $Ca(OH)_2$-Lösung führt zu folien- und nadelförmigen Teilchen. Diese Nadeln sind aber bedeutend kleiner (0,2 bis 0,5µ) als die nach einer Hydratation mit gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung gefundenen. Auch hier sind sie bündelartig angeordnet. Die Hydratation mit verschieden konzentrierten Natronlaugen führt zu Calciumsilikathydraten, die am ehesten den Fällungsprodukten ähnlich sind. Es ist aber erkennbar, daß die Hydratationsendprodukte umso weniger geordnet erscheinen, je konzentrierter die Natronlauge ist, mit der hydratisiert wurde.

## 4. A. Methodik zur Ermittlung des Kondensationszustandes von Silikatanionen.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Bestimmung des Kondensationsgrades der Silikatanionen in Calciumsilikathydraten.
Die Grundlagen zur Methodik solcher Untersuchungen sollen deswegen zuerst dargelegt werden.

Nach H. Funk (12) können aus säurelöslichen Silikaten mit methanolischer Chlorwasserstoffsäure die den Silikatanionen entsprechenden freien Kieselsäuren nach beispielsweise

$$Ca_2SiO_4 + 4\ HCl = Si(OH)_4 + 2\ CaCl_2$$

in Lösung erhalten werden. Die Lösbarkeit der Kieselsäuren hängt von ihrem Kondensationsgrad ab. Besonders gut löslich

ist die monomere Kieselsäure $Si(OH)_4$, von der mehr als 5 g in 100 ml Methanol gelöst werden können. In methanolischer Salzsäure unlöslich sind Silikate mit hochmolekularen Anionen, also beispielsweise solche mit kettenförmigen Anionen, wie sie im Natriumpolysilikat $(Na_2SiO_3)_n$ (38) oder im Wollastonit $(CaSiO_3)_n$ (5) vorliegen, oder mit Doppelkettenanionen, wie sie im Xonotlit $Ca_6(Si_6O_{17})(OH)_2$ (37) vorliegen.

Die gelöste Monokieselsäure läßt sich durch Umsetzung mit einer angesäuerten Paramolybdatlösung als Molybdatokieselsäure komplexieren (39):

$$H_4SiO_4 + \frac{12}{7}\,Mo_7O_{24}^{6-} + \frac{72}{7}\,H^+ \longrightarrow H_4SiMo_{12}O_{40} + \frac{36}{7}\,H_2O.$$

Das Chinolinsalz der Molybdatokieselsäure ist unlöslich (Gleichung 1:) und ermöglicht nach H. Bennett (40) die gravimetrische oder maßanalytische Bestimmung (Gleichung 2:) der Kieselsäure

1: $$H_4SiMo_{12}O_{40} + 4\,C_9H_7N \longrightarrow (C_9H_7NH)_4(SiMo_{12}O_{40})$$

2: $$(C_9H_7NH)_4(SiMo_{12}O_{40}) + 24\,OH^- \longrightarrow H_4SiO_4 + 12\,MoO_4^{2-} + 12\,H_2O + 4\,C_9H_7N$$

Nun ist zwar nur die monomere Kieselsäure zur Komplexierung befähigt, aber auch kondensierte Kieselsäuren reagieren nach einer gewissen Zeit nach Untersuchungen von G. Alexander (41), von Weitz, Franch und Giller (42) und Frydrych (15) mit der Molybdatlösung. Die längere Reaktionszeit wird damit erklärt, daß kondensierte Kieselsäuren erst durch Hydrolyse in $Si(OH)_4$ aufgespalten werden müssen. Während die monomere Kieselsäure schon nach 20 Sekunden zu 98% als Molybdatokieselsäure vorliegt, benötigt die Dikieselsäure die 4-fache, die Tetrametakieselsäure etwa die 15-fache Komplexierungszeit. Deshalb können alle kondensierten Kieselsäuren nach einer gewissen Zeit, die zum Abbau zu Monokieselsäure erforderlich ist, vollständig

zu Molybdatokieselsäure reagieren. Selbst Quarzpulver, das die höchstmögliche Zahl von Si—O—Si-Bindungen enthält, reagiert langsam mit der Molybdatlösung (15).

Es gibt eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Konzentration der noch nicht komplexierten Kieselsäure in Lösung und der Reaktionszeit t:

$$-\frac{dG}{dt} = K_n G_t$$

Die Reaktion ist daher eine Reaktion 1. Ordnung. $G_t$ ist die Konzentration zur Zeit t und $K_n$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die für jede Kieselsäure verschieden ist.

An definierten Kieselsäurelösungen wurde $K_n$ für Mono-, Di-, Trimeta-, Tetrameta- und Hexametakieselsäure durch Aufnahme der Reaktionskurven ermittelt (16). Diese Kurven dienen als Grundlage für die Analyse unbekannter Silikate.

Zur Bestimmung des Kondensationsgrades wird von dem zu bestimmenden Silikat eine Einwaage in methanolischer Salzsäure gelöst, die eine bestimmte Konzentration an Salzsäure haben muß. Denn es ist ein wesentlicher Punkt dieser Methode, daß man beim Auflösen, d.h. beim Übergang in die freien, gelösten Kieselsäuren solche Bedingungen vorzuliegen hat, bei denen die Kondensationsgeschwindigkeit möglichst gering ist. Nach Untersuchungen von Funk und Frydrych (43) sind die Bedingungen besonders günstig, wenn man Lösungen von methanolischer Salzsäure verwendet, die nach dem Auflösen des Silikates 0,01 molar an HCl sind.

Trägt man in einem Koordinatensystem mit logarithmisch geteilter Ordinate die gebildeten Anteile an komplexierter $Si(OH)_4$ - berechnet als $SiO_2$ - gegen die Komplexbildungszeit auf, so erhält man einen graphischen Überblick über den Komplexierungsverlauf in Gestalt der sogenannten Reaktionskurve. Aus dem Verlauf dieser Reaktionskurve lassen sich gewisse Aussagen über den Kondensationsgrad, über seine Veränderungen in Abhängigkeit von der Behandlung

der Substanz und über die Einheitlichkeit des untersuchten Silikates machen.

Einheitliche Silikate ergeben gerade Reaktionskurven, Gemische dagegen einen Reaktionsverlauf, der aus mehreren Teilstücken verschiedener Steigung zusammengesetzt ist. Enthält ein Gemisch sehr viele Bestandteile, dann wird - scheinbar - ein Kurvenverlauf erhalten, der aber in Wirklichkeit ebenfalls aus Geraden verschiedener Steigung zusammengesetzt ist. Auch bei hinreichender Zahl der Meßpunkte würde sich die Kurve eines Vielkomponentengemisches nicht mehr in gerade Teilstücke auflösen lassen. Der Kondensationsgrad läßt sich an der jeweiligen Steigung erkennen. Der Schnittpunkt des gerade verlaufenden Teils der Kurve mit der Ordinate gibt unmittelbar an, wieviel Prozent des Gesamtgehaltes an $SiO_2$ in der Analysenlösung aus niedrigkondensierten Kieselsäuren stammt.

Die Bestimmung des Kondensationsgrades von Silikatanionen in Calciumsilikathydraten erfolgt also durch Aufnahme der sogenannten Reaktionskurve, wobei an den verschiedenen Steigungen der Kondensationsgrad der Anteile abgeschätzt werden kann.

Für die Durchführung der Analyse sind folgende Lösungen erforderlich:

I. 32%-ige HCl (d=1,156)

II. Eine Chinolinlösung, die aus 20 ml Chinolin, das in 900 ml Wasser und 25 ml 32%-iger HCl gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt wurde, hergestellt wurde.

III. Eine Molybdatlösung, hergestellt aus 60 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 4 $H_2O$, das in 800 ml $H_2O$ gelöst und auf 900 ml aufgefüllt wurde.

IV. 1 n NaOH

V. 0,5 n HCl

VI. Mischindikator: 0,1 g Kresolrot und 5,3 ml 0,1 n NaOH werden mit $H_2O$ auf 100 ml aufgefüllt. 0,1 g Thymolblau werden in 20 ml Äthanol gelöst, mit 2,1 ml 0,1 n NaOH

versetzt, mit $H_2O$ auf 100 ml aufgefüllt. Beide Lösungen werden zum Mischindikator vereinigt.

VII. Saure Molybdatlösung, hergestellt aus 30 ml der Lösung III, 8,4 ml der Lösung V und 1,6 ml $H_2O$. (Diese Lösung muß vor jeder Analyse frisch hergestellt werden.)

Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt (15):
Zuerst werden das $CaO/SiO_2$-Verhältnis und der Gesamtwassergehalt des zu analysierenden Calciumsilikathydrates bestimmt. Das zu analysierende Calciumsilikathydrat wird in einem kleinen Tiegel mit wenig Methanol aufgeschlämmt und mit dem Tiegel in ein Becherglas gebracht, das eine frisch bereitete Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol enthält. Die Mengen sind so zu wählen, daß nach dem Auflösen bzw. Suspendieren 10 ml der Analysenlösung circa 10 mg $SiO_2$ enthalten und die Lösung ungefähr 0,1 bis 0,01 n an überschüssiger Salzsäure ist. 30 Sekunden nach dem Lösen oder Suspendieren wird unter gleichzeitiger Betätigung einer Stoppuhr zur bereiteten Analysenlösung die Lösung VII mit bekanntem Acidifizierungsgrad zugegeben, wobei der gelbe Silicomolybdatkomplex entsteht. Nach einer bestimmten Komplexbildungszeit - es werden für die Aufnahmen von Komplexbildungskurven für jede Analyse mehrere verschiedene Zeiten gewählt - wird die Lösung mit 25 ml der Lösung I versetzt, dabei entstehen Ionen, die mit Kieselsäure nicht zu Molybdatokieselsäure reagieren. 15 Sekunden nach Beendigung der Komplexierung wird unter Umschwenken mit 25 ml der Lösung II versetzt, wodurch die Molybdatokieselsäure als unlösliches, gelbes Chinolinsalz ausfällt. Lösung und Niederschlag werden auf 15° C abgekühlt und mit einem Porzellanfiltertiegel 1A1 voneinander getrennt. Man wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser säurefrei. Der Filtertiegel wird auch außen sorgfältig mit Wasser gewaschen, in ein 600 ml Becherglas gebracht und mit Wasser gerade bedeckt. Den Niederschlag wirbelt man mit einem Glasstab auf und löst ihn durch Zugabe von 10 ml 1 n Natronlauge. Die überschüssige

Natronlauge titriert man mit 0,5 n HCl zurück. Als Indikator dienen 5 Tropfen der Lösung VI (Umschlag von blauviolett nach zwiebelgelb). Aus dem Verbrauch an Natronlauge, die zum Lösen des Niederschlages erforderlich ist, errechnet sich die Menge $SiO_2$, die als Monokieselsäure in der Reaktionszeit zu Molybdatokieselsäure reagiert hat.

1 ml 1 n NaOH ≙ 2,513 mg $SiO_2$

Alle Arbeiten und Reaktionen werden bei 20° C durchgeführt (Thermostat!).

4. B. Der Kondensationsgrad der Silikatanionen in den in dieser Arbeit untersuchten Calciumsilikathydraten. (s. Abbildungen 8 bis 14)

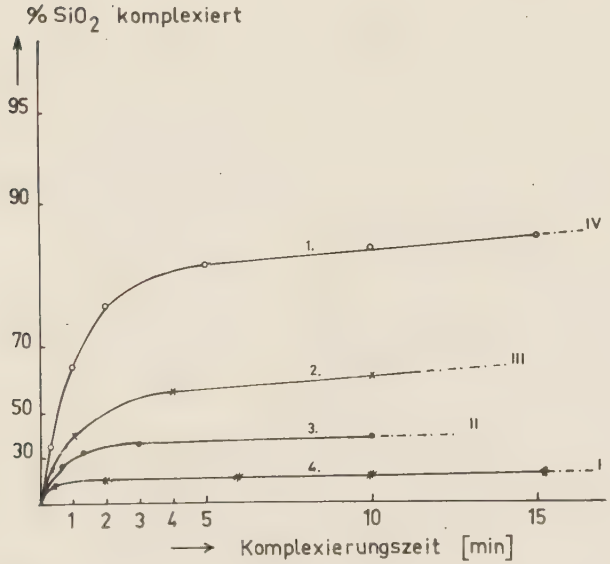


Abbildung 8: Kondensationsgrad der Silikatanionen in gefällten Calciumsilikathydraten.

Abbildung 8 zeigt die Reaktionskurven der Calciumsilikathydrate, die durch Fällung aus wässriger Lösung von $Ca(ClO_4)_2$ und $Na_2H_2SiO_4$ hergestellt wurden (vgl. Tabelle 1). Die Fällungsprodukte I, II, III und IV mit den $CaO/SiO_2$-Verhältnissen von 0,82, 1,06, 1,23 und 1,33 sind vollständig in methanolischer Salzsäure löslich. Sie enthalten also niedrigkondensierte Silikatanionen (12). Da keine geraden, sondern gekrümmte Reaktionskurven entstehen, liegen bei diesen vier Calciumsilikathydraten keine einheitlichen Substanzen vor. Es sind Gemische von Calciumsilikathydraten mit verschieden kondensierten Silikatanionen. Ferner ist zu erkennen, daß mit zunehmendem $CaO/SiO_2$-Verhältnis der Calciumsilikathydrate der Kondensationsgrad der Silikatanionen abnimmt. Die Calciumsilikathydrate mit den $CaO/SiO_2$-Verhältnissen 0,82, 1,06 und 1,23 (I, II und III) ergeben bei erneuter Darstellung unter gleichen Bedingungen reproduzierbare Reaktionskurven. Das Calciumsilikathydrat, das mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,33 den niedrigsten Kondensationsgrad hat, verändert beim Trocknen oder Stehenlassen den Kondensationsgrad seiner Silikatanionen. Abbildung 9 zeigt, daß ein frisch gefälltes Präparat ($CaO/SiO_2$= 1,33), welches nach dem Absaugen und ohne weitere Trocknung sofort untersucht wurde, die Reaktionskurve eines reinen Disilikates zeigt (IV/1). Ferner sieht man, daß durch längeres Stehenlassen (IV/2 = 6 Wochen altes Präparat, 94% $H_2O$-Gehalt, IV/3 = 12 Monate altes Präparat, 93,5% $H_2O$-Gehalt) oder durch Trocknung über KOH im Vacuum (IV/4 = 6 Wochen altes Präparat, 30,5% Wassergehalt) der Kondensationsgrad verändert wird. Der Kondensationsgrad bleibt aber auch nach einjährigem Stehenlassen und nach Konstanttrocknung über KOH im Vacuum (14 Torr) immer noch niedriger als bei dem Calciumsilikathydrat mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,23.

Abbildung 10 zeigt, wie sich der Kondensationsgrad eines Fällungsproduktes verändert, wenn es im Autoklaven hydrothermal behandelt wird. Die Reaktionskurven des Calciumsilikathydrates mit dem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,33

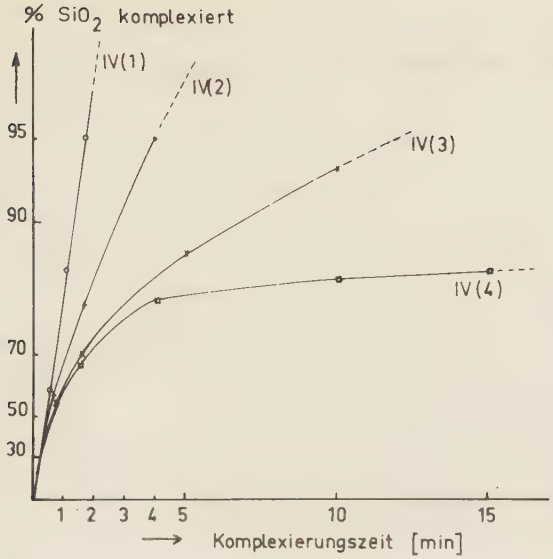


Abbildung 9: Kondensationsgrad der Silikatanionen eines Calciumsilikathydrates mit dem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,33 (IV/1: frisch gefällt, 94% $H_2O$. IV/2: 6 Wochen nach der Fällung, 94% $H_2O$. IV/3: 12 Monate nach der Fällung, 93,5% $H_2O$. IV/4: 6 Wochen nach der Fällung, 30,5% $H_2O$).

und seiner Hydrothermalprodukte (vgl. Tabelle 2, Präparate IV, IV A, IV B und IV C) lassen erkennen, daß der Kondensationsgrad der Silikatanionen gefällter Calciumsilikathydrate durch hydrothermale Behandlung der Substanz erhöht wird. Aus dem Vergleich der Kurven ergibt sich, daß die Kondensation sowohl mit steigender Temperatur als auch mit der Dauer der Hydrothermalbehandlung zunimmt. Es wurde schon früher gezeigt, daß der in $CH_3OH/HCl$ lösliche Anteil des Calciumsilikathydrates dabei abnimmt (23).

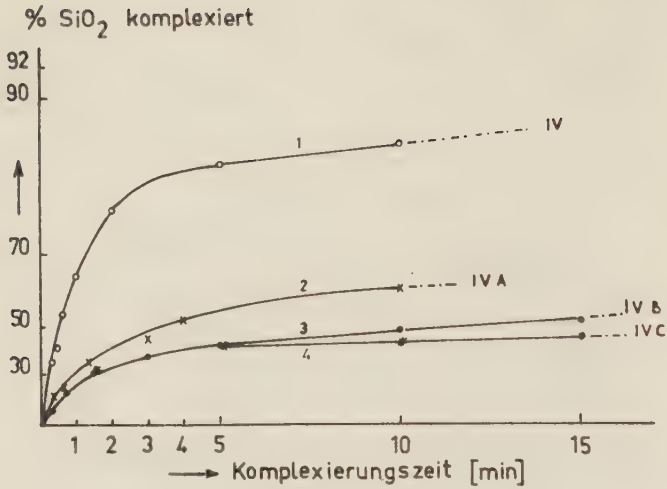


Abbildung 10: Veränderung des Kondensationsgrades der Silikatanionen des Calciumsilikathydrates mit dem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,33 bei hydrothermaler Behandlung (vgl. Tabelle 2).

Der Kondensationsgrad der Silikatanionen der bei Zimmertemperatur (23° C) unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Hydratationsendprodukte von ß-$Ca_2SiO_4$ sind aus den Reaktionskurven der Abbildungen 11 und 12 erkennbar (vgl. Tabelle 3).

Auch die Hydratationsendprodukte von ß-$Ca_2SiO_4$ sind aufgrund des Verlaufs der Reaktionskurven keine einheitlichen Substanzen sondern Gemische von Calciumsilikathydraten mit verschieden hochkondensierten Silikatanionen. Der Schnittpunkt des gerade verlaufenden Teils der Kurven mit der Ordinate zeigt, daß die niedrigkondensierten Anionen überwiegen.

Die Endprodukte der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit gesättigter und übersättigter $Ca(OH)_2$-Lösung ähneln sich im Kondensationszustand ihrer Silikatanionen (s. Abbildung 11).

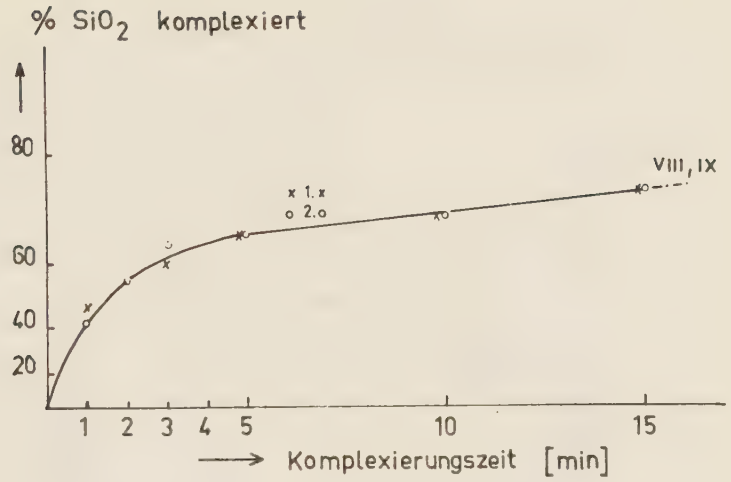


Abbildung 11: Kondensationsgrad der Silikatanionen von Calciumsilikathydraten, die durch Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit gesättigter (1) und übersättigter (2) $Ca(OH)_2$-Lösung entstanden sind.

Deutlich verschieden von diesen sind die Reaktionskurven der Hydratationsendprodukte von ß-$Ca_2SiO_4$ mit verschieden konzentrierten Natronlaugen. Hier werden die Kondensationsgrade der Silikatanionen in den Hydratationsendprodukten mit zunehmender Konzentration an Natronlauge, mit der hydratisiert wurde, niedriger gefunden. Mit 3 n Natronlauge entsteht ein sehr niedrigkondensiertes Calciumsilikathydrat, das zu mehr als 70% aus Mono- und Disilikat besteht (Abbildung 12). Die Reaktionskurve ähnelt der eines getrockneten Fällungsproduktes mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 1,33.

Die Veränderungen der Silikatanionen im Verlauf der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit einer übersättigten Lösung von $Ca(OH)_2$ und bei der hydrothermalen Nachbehandlung

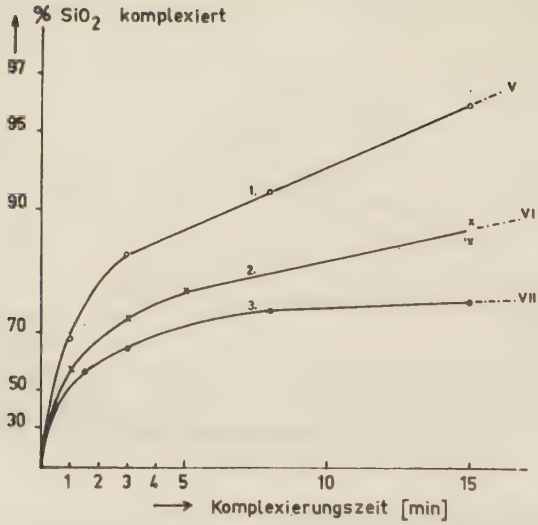


Abbildung 12: Kondensationsgrad der Silikatanionen von Calciumsilikathydraten, die durch Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit 1 n, 2 n und 3 n Natronlauge entstanden sind.

des Hydratationsendproduktes bei Temperaturen zwischen 100° und 180° C zeigen die Reaktionskurven in den Abbildungen 13 und 14.

Aus dem Verlauf der Reaktionskurven erkennt man, daß das monomere $Ca_2SiO_4$ bei der Hydratation in Silikate umgewandelt wird, deren Kondensationsgrad mit der Dauer der Hydratation zunimmt. Die untersuchten Zwischenprodukte

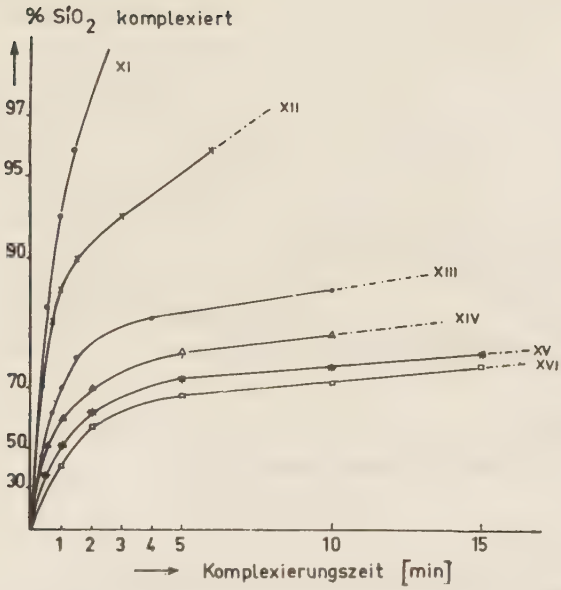


Abbildung 13: Kondensationsgrad der Silikatanionen der Calciumsilikathydrate, die bei der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit übersättigter $Ca(OH)_2$-Lösung nach verschiedenen Zeiten entnommen wurden (vgl. Tabelle 4).

sind Calciumsilikathydrate mit verschieden hochkondensierten Silikatanionen, es sind keine einheitlichen Substanzen (s. Abbildung 13).

Eine Zunahme der Kondensation wird auch bei den durch hydrothermale Nachbehandlung bei Temperaturen von 100° und 130° C (s. Abbildung 14) aus dem Hydratationsendprodukt hergestellten Calciumsilikathydraten festgestellt.

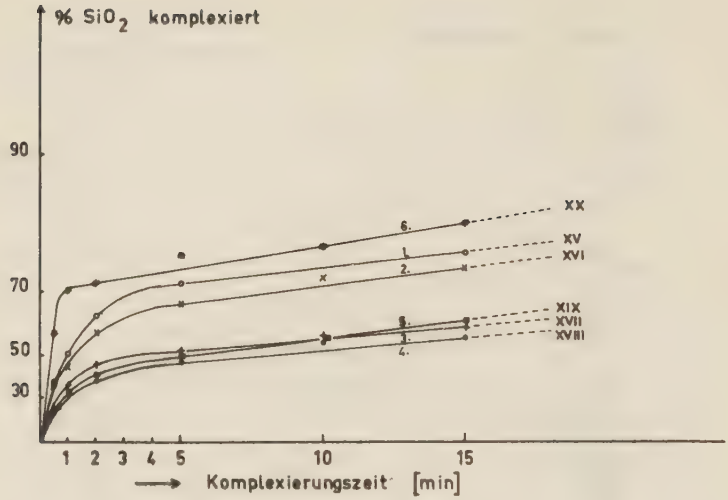


Abbildung 14: Kondensationsgrad der Silikatanionen der Calciumsilikathydrate, die durch hydrothermale Nachbehandlung des Hydratationsendproduktes aus ß-$Ca_2SiO_4$ mit übersättigter Lösung von $Ca(OH)_2$ entstanden sind (vgl. Tabelle 5).

Eine hydrothermale Nachbehandlung bei 150° C verringert dagegen den Kondensationsgrad. Eine 24-tägige Nachbehandlung bei 180° C liefert ein Calciumsilikathydrat, das zu ungefähr 70% bis zum Disilikat abgebaut wurde.

Alle im Rahmen dieser Arbeit unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellten und untersuchten Calciumsilikathydrate unterscheiden sich im Verlauf ihrer Reaktionskurven, woraus sich ergibt, daß die Anteile der einzelnen Kondensationsgrade ihrer Silikatanionen verschieden sein müssen. Der Kondensationsgrad ist also ein Kriterium für die Unterscheidbarkeit schlecht kristallisierter Calciumsilikathydrate.

Die Vielfalt der Calciumsilikathydrate mit schlechter kristalliner Ausbildung, die man auf verschiedenen Wegen - aus ß-$Ca_2SiO_4$ mit unterschiedlich zusammengesetzter Lösungsphase bzw. durch Fällung mit unterschiedlich alkalischer Natriumsilikatlösung - mit verschiedener Zusammensetzung erhalten kann, erklärt sich aus der leichten Kondensierbarkeit von Silikatanionen in wässriger Lösung bzw. von Hydrogensilikatanionen im ungelösten Zustand. Dazu kommt noch die Möglichkeit einer hydrolytischen Aufspaltung von Si—O—Si-Bindungen, wie sie bei höherer Temperatur (150° und 180° C , vgl. Abbildung 14) beobachtet worden ist.

III. Diskussion der erhaltenen Ergebnisse

Durch Fällung aus wässriger Lösung hergestellte Calciumsilikathydrate (vgl. Tabelle 1, Abbildungen 1, 8 und 9) haben sich als nicht einheitliche Substanzen erwiesen, es sind Gemische von Calciumsilikathydraten mit verschiedener Anionengröße. Der Kondensationsgrad hängt aber in den einzelnen Fällungsprodukten (I, II, III und IV) eindeutig vom $CaO/SiO_2$-Verhältnis der Präparate ab. Mit abnehmendem $CaO/SiO_2$-Verhältnis steigt der Kondensationsgrad. Die elektronenoptischen Aufnahmen und die Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen ebenso wie die linienarmen Röntgendiagramme, daß es sich um amorphe oder schlecht kristallisierte Substanzen handelt, die nur wenige charakteristische Interferenzen der tobermoritähnlichen Phasen zeigen.

Bei hydrothermaler Behandlung im Autoklaven (vgl. Tabelle 2, Abbildungen 2, 3, 4 und 10) verändern sich die Fällungsprodukte. Der Kondensationsgrad nimmt mit steigender Temperatur und mit der Dauer der Hydrothermalbehandlung zu. Die Elektronenbeugungsuntersuchungen zeigen, daß die Hydrothermalbehandlung linienreichere, also besser kristallisierte Produkte liefert - auch die elektronenoptischen Bilder zeigen, daß die kristalline Ausbildung besser wird - , was besonders zutrifft, wenn das $CaO/SiO_2$-Verhältnis des betreffenden Hydrothermalproduktes bei 0,8 bis 1,06 liegt. Ganz analog verändern sich die Röntgendiagramme, wobei nicht nur die Intensität schon vorher vorhandener Linien zunimmt, sondern auch neue Linien auftreten. Es werden also aus schlecht kristallisierten Fällungsprodukten durch Hydrothermalbehandlung besser kristallisierte Calciumsilikathydrate erhalten.

Vergleicht man die Interferenzen der Hydrothermalprodukte mit denen der in der Natur vorkommenden Calciumsilikathydrate, die eine ähnliche Zusammensetzung haben, wie zum Beispiel der Tobermorit ($CaO/SiO_2$ = 5 : 6) und

der Xonotlit ($CaO/SiO_2$ = 1,0), dann stellt man fest, daß aus den schlecht kristallisierten Calciumsilikathydraten solche Phasen entstehen, die weitgehend Ähnlichkeit mit den Naturmineralen Tobermorit und Xonotlit haben. Die Umwandlung verläuft dabei zuerst zum Tobermorit, bei höherer Temperatur oft weiter zum Xonotlit. Das Calciumsilikathydrat mit einem $CaO/SiO_2$-Verhältnis von 0,82 bildet bei Hydrothermalbehandlung nur Tobermorit aber keinen Xonotlit. Offenbar reicht hier der Kalkgehalt nicht aus, um den kalkreicheren Xonotlit ($CaO/SiO_2$ = 1,0) zu bilden.

Die durch Autoklavenbehandlung erhaltenen, besser kristallisierten Calciumsilikathydrate zeigten bei der Bestimmung der Anionengröße (vgl. Abbildung 10), daß bei der Umwandlung ein Kondensationsvorgang abläuft. Da außerdem Calciumsilikathydrate mit niedrigem $CaO/SiO_2$-Verhältnis auch vor der Autoklavenbehandlung, nämlich als Fällungsprodukte, schon höher kondensiert gefunden wurden (vgl. Abbildung 8), erklärt sich, daß die kalkärmeren Produkte schneller zu den besser kristallisierten Phasen Tobermorit bzw. Xonotlit mit hochkondensierten Anionen führen als Fällungsprodukte mit niedrigem Kondensationsgrad, wie er bei höherem $CaO/SiO_2$-Verhältnis vorliegt.

Aus ß-$Ca_2SiO_4$ entstehen bei der Wassereinwirkung Calciumsilikathydrate, die ähnliche Gemische mit verschiedenen Anionengrößen darstellen wie die Fällungsprodukte (vgl. Abbildung 11 und 12). Auch auf diesem Wege, das heißt aus primär monomerem Silikat, werden demnach keine einheitlichen Calciumsilikathydrate erhalten.

Die aus ß-$Ca_2SiO_4$ mit gesättigter und übersättigter $Ca(OH)_2$-Lösung bei 23° C hergestellten Hydratationsprodukte haben fast identische Komplexbildungskurven (vgl. Abbildung 11) und deshalb eine ähnliche Verteilung bezüglich der Kondensationsgrade ihrer Anionen. In der Gestalt ihrer kleinsten Teilchen sind sie trotzdem verschieden. Mit gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung entstehen recht große,

zu Bündeln geordnete Nadeln (3 bis 4µ), mit übersättigter $Ca(OH)_2$-Lösung vorwiegend Folien und Nadeln, die aber viel kleiner (0,2 bis 0,5µ) und auch in Bündeln angeordnet sind. Die Röntgendiagramme von Folien und Nadeln (vgl. Abbildung 5) sind einander ähnlich und zeigen die wenigen breiten und diffusen Linien, die für schlecht kristallisierte Calciumsilikathydrate charakteristisch sind. Beide haben eine bei 9,8Å liegende, sehr diffuse Basisinterferenz.

Aus ß-$Ca_2SiO_4$ mit verschieden konzentrierter NaOH-Lösung bei 23° C hergestellte Calciumsilikathydrate zeigen einen von der NaOH-Konzentration abhängigen, unterschiedlichen Verlauf ihrer Komplexbildungskurven. Die Anteile an niedrig kondensierten Silikatanionen sind in diesen Hydratationsprodukten umso größer, je konzentrierter die Natronlauge war, mit der hydratisiert wurde (vgl. Abbildung 12). Die kristalline Ordnung in den kleinsten Teilchen ist umso schlechter, je niedriger der Kondensationsgrad des betreffenden Hydratationsproduktes ist. Dieser Zusammenhang zwischen niedriger Kondensation der Silikatanionen und schlechtem kristallinen Ordnungsgrad wird auch bei den Fällungsprodukten beobachtet. Das mit 1 n NaOH-Lösung hydratisierte ß-$Ca_2SiO_4$ gibt ungeordnete, nadelförmige Calciumsilikathydrate. Mit 2 n NaOH-Lösung bildet sich gelförmiges, zum Teil auch nadel- und folienförmiges Calciumsilikathydrat, dagegen entsteht mit 3 n NaOH-Lösung ein nur gelförmiges Hydratationsprodukt.

Die Röntgendiagramme sind auch bei diesen mit NaOH-Lösung erhaltenen Produkten linienarm; sie sind aber doch linienreicher als die der Hydratationsprodukte von ß-$Ca_2SiO_4$ mit $Ca(OH)_2$-Lösungen (vgl. Abbildung 5), im Unterschied zu letzteren ist die Basisinterferenz nicht diffus, sondern scharf ausgeprägt. Sie liegt bei 12,0Å. Das nadelförmige Produkt aus ß-$Ca_2SiO_4$ und 1 n NaOH-Lösung hat eine zweite, diffuse Basisinterferenz bei 9,8Å. Es ist zu vermuten, daß dies eine charakteristische Interferenz für nadelförmigen Tobermorit ist, weil

sie stets nur beim Vorliegen von nadelförmigen Produkten auftritt.

Die Veränderungen der Silikatanionen im Verlauf der Hydratation von ß-$Ca_2SiO_4$ mit übersättigter $Ca(OH)_2$-Lösung wurde genauer untersucht (vgl. Abbildungen 6 und 13). Es wird dabei eine Zunahme des Kondensationsgrades festgestellt. Im Röntgendiagramm werden die Linien des ß-$Ca_2SiO_4$ kontinuierlich schwächer. Dabei nimmt die Untergrundschwärzung zu, wahrscheinlich aufgrund des Vorliegens eines Anteils an amorphen Produkten. Die breiten, diffusen Linien der fast amorphen Substanz sind nach beendetem Hydratationsvorgang nur noch allein vorhanden. Dieses Diagramm wird allgemein den schlecht kristallisierten Calciumsilikathydraten zugeordnet. Die vom Elektronenstrahl nicht durchdringbaren Kristalle des ß-$Ca_2SiO_4$ werden im Verlauf der Hydratation erkennbar aufgezehrt und treten neu als Hydratphase in Form dünner Folien neben wenigen Nadeln auf.

Bei der hydrothermalen Nachbehandlung des Hydratationsproduktes aus ß-$Ca_2SiO_4$ und übersättigter Lösung von $Ca(OH)_2$ nimmt der Kondensationsgrad bei 100° und 130° C noch zu, das Röntgendiagramm ändert sich dabei nicht. Bei elektronenoptischer Betrachtung findet man folien- und nadelförmigen Tobermorit. Wird dagegen die Nachbehandlung bei 150° C durchgeführt, dann nimmt der Kondensationsgrad dabei ab, das Röntgendiagramm wird etwas linienreicher. Bei elektronenoptischer Betrachtung erkennt man jetzt zusätzlich auch leistenförmige Kristalle. Erhöht man die Temperatur der Nachbehandlung auf 180° C, dann nimmt der Kondensationsgrad weiter ab. Man findet etwa 70% Disilikat, der Rest der Anionen ist höher kondensiert. Das Röntgendiagramm hat sich jetzt vollkommen verändert, es ist linienreich und zeigt das Aussehen einer gut kristallisierten Substanz, wobei sich vor allem Interferenzen feststellen lassen, die dem Hillebrandit ($2\,CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) (24) zuzuordnen sind (vgl. Abbildungen 7 und 14).

Die in dieser Arbeit mit der Komplexbildungsmethode erhaltenen Ergebnisse über die Veränderungen des Kondensationszustandes der Silikatanionen von Calciumsilikathydraten stimmen mit den Ergebnissen von C.W. Lentz (20) gut überein. Lentz untersuchte die bei der Hydratation von Portlandzementpasten entstehenden Kieselsäureanionen der gebildeten Calciumsilikathydrate zu verschiedenen Zeiten im Verlauf der Hydratation. Seine Untersuchungen an gaschromatogrphischen Fraktionen verschiedener Kieselsäureanionen, die er in Form der Trimethylsiliziumderivate bei der Trennung nach der von ihm benannten "Trimethylsilylation Method" erhielt, ergaben eine fortlaufende Abnahme niedrigkondensierter Kieselsäureanionen und eine dem entsprechende Zunahme an Anteilen höher kondensierter Silikatanionen. Hinsichtlich der zu Beginn der Hydratation vorliegenden Anteile an Mono- und Disilikat sind die Ergebnisse von den in dieser Arbeit beschriebenen ein wenig verschieden, da Lentz eine schnellere Kondensation findet. Das hat vermutlich seine Ursache darin, daß Lentz beim Lösen der Silikate in Salzsäure eine sofort auftretende geringe Kondensation vor der Umsetzung mit Trimethylsiliziumchlorid nicht verhindern kann. Beim Lösen der Calciumsilikathydrate in methanolischer Salzsäure, die 0,01 bis 0,1 n an Salzsäure ist, wie es in dieser Arbeit geschah, werden höhere Anteile an Mono- und Disilikat zu Beginn der Hydratation gefunden.

## IV. Zusammenfassung.

Gefällte oder aus ß-$Ca_2SiO_4$ hergestellte Calciumsilikathydrate, die man als Hydrogensilikate auffassen kann, lassen schon bei Zimmertemperatur ein Kondensationsbestreben erkennen. Sie verhalten sich ähnlich wie freie, in Lösung befindliche Kieselsäuren. Andere, zu Polyanionen kondensierbare Anionen, wie beispielsweise Wolframate, Vanadate oder Molybdate, führen, $p_H$-gesteuert, zu einheitlichen, stabilen Anionen. Die Silikatanionen der Calciumsilikathydrate bilden jedoch bei der Polykondensation keine einheitlichen Anionen.

Es läßt sich bei ihnen auch ein $p_H$-Wert abhängiges Kondensationsbestreben erkennen, das sich am Verlauf der Komplexbildungskurven zeigt, die Polykondensation führt bei Zimmertemperatur jedoch nicht zu einheitlichen, stabilen Silikaten, sie führt immer zu Calciumsilikathydraten, die aus einem Gemisch von Silikatanionen verschiedener Größe bestehen.

Das Ausmaß der Kondensation - das heißt die Anteile an verschieden großen Anionen in der Substanz - ist vom $CaO/SiO_2$-Verhältnis abhängig. Bei niedrigem Kalkgehalt wird ein größeres Kondensationsbestreben festgestellt. Vermutlich stehen in diesem Falle mehr freie Si–OH-Gruppen zur Kondensation zur Verfügung; denn nur die am Silizium vorhandenen OH-Gruppen verursachen die Kondensation. Bei höherem Kationengehalt werden sicherlich vermehrt $SiO^- Me^+$ Gruppierungen vorliegen.

Die schlechte kristalline Ordnung in den kleinsten Teil- von Calciumsilikathydraten, die bei Zimmertemperatur entstehen, hat offenbar ihre Ursache in der Uneinheitlichkeit der Substanz und im Vorliegen vieler, einzeln nicht stabiler Hydrogensilikatanionen nebeneinander.

Bei der Entstehung von stabilen Komponenten in einem Calciumsilikathydrat, beispielsweise durch Hydrothermalbehandlung von Fällungs- oder Hydratationsprodukten,

verbessert sich auch der kristalline Ordnungszustand in den kleinsten Teilchen, das zeigen die Elektronen- und Röntgenbeugungsaufnahmen. Gleichzeitig wird an den Komplexbildungskurven ein längerer, gerader Teilabschnitt der Kurve festgestellt, der bedeutet, daß ein größerer Anteil der Substanz einen bestimmten, einheitlichen Kondensationsgrad aufweist, wodurch die Zahl der Komponenten in dem betreffenden Calciumsilikathydrat abgenommen hat.

Die Variierung der Zusammensetzung und der Herstellungsbedingungen liefert Calciumsilikathydrate, die bezüglich ihres Kondensationsgrades unterschiedlich sind. Das wird am Verlauf aller in dieser Arbeit untersuchten Calciumsilikathydrate offenbar.

Beim Lagern, Trocknen und bei der Autoklavenbehandlung hat sich stets gezeigt, daß die Hydrogensilikatanionen kondensieren. Andererseits konnte gezeigt werden, daß bei noch höherer Temperatur (180° C) die höher kondensierten Calciumsilikathydrate wieder in niedriger kondensierte Einheiten hydrolytisch aufgespalten werden. Das zeigt, daß man unter den meisten Bedingungen ein Kondensations-Hydrolysegleichgewicht bei den Silikatanionen der Calciumsilikathydrate feststellen kann, das durch die Veränderung von Temperatur und $p_H$-Wert verschoben werden kann.

V. Bildanhang.

Erläuterungen zu den auf den Seiten 52 bis 54 abgebildeten elektronenmikroskopischen Bildern:

Bis auf das Bild 6 haben alle Bilder eine Gesamtvergrößerung von 4o ooo : 1 (4 cm = 1 µ).

Bild 1 : Fällungsprodukt mit $CaO/SiO_2$ = 1,06 (bei 23° C)

Bild 2 : Hydrothermalprodukt mit $CaO/SiO_2$ = 0,82 (34 Tage bei 130° C)

Bild 3 : Hydrothermalprodukt mit $CaO/SiO_2$ = 1,33 (34 Tage bei 130° C)

Bild 4 : Hydrothermalprodukt mit $CaO/SiO_2$ = 1,06 (80 Tage bei 130° C)

Bild 5 : Hydrothermalprodukt mit $CaO/SiO_2$ = 1,23 (80 Tage bei 130° C)

Bild 6 : Hydrothermalprodukt mit $CaO/SiO_2$ = 1,23 (46 Tage bei 150° C), Gesamtvergrößerung 8o ooo : 1 .

Bild 7 : Hydratationsprodukt aus ß-$Ca_2SiO_4$ und gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung (540 Tage bei 23° C)

Bild 8 : Hydratationsprodukt aus ß-$Ca_2SiO_4$ und übersättigter $Ca(OH)_2$-Lösung (215 Tage bei 23° C)

Bild 9 : Hydratationsprodukt aus ß-$Ca_2SiO_4$ und 2 n NaOH (215 Tage bei 23° C)

Bild 10 : Hydratationsprodukt aus ß-$Ca_2SiO_4$ und 1 n NaOH (540 Tage bei 23° C)

Bild 11 : ß-$Ca_2SiO_4$

Bild 12 : Hydratationsprodukt aus ß-$Ca_2SiO_4$ und übersättigter $Ca(OH)_2$-Lösung (13 Tage bei 23° C)

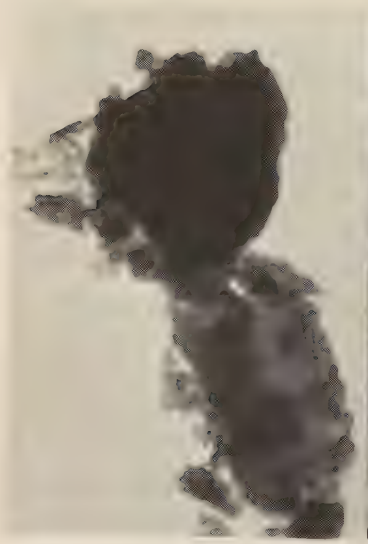

Bild 1

Bild 2

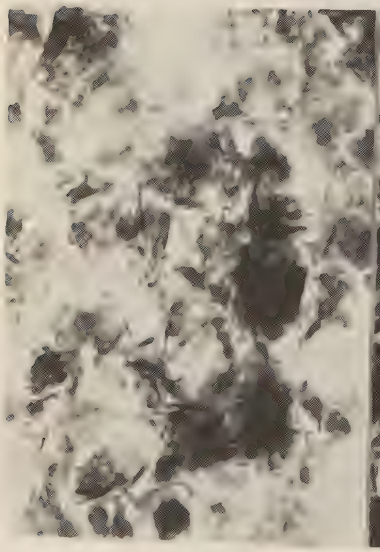

Bild 3

Bild 4

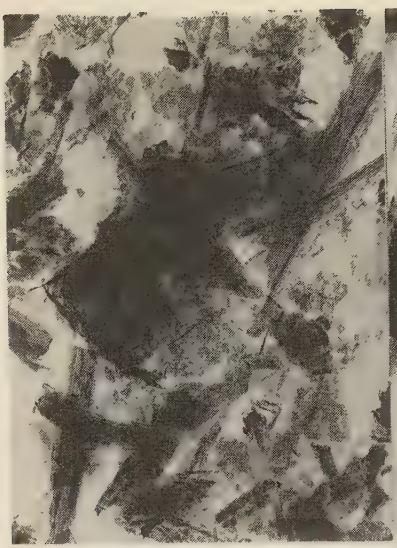

Bild 5

Bild 6

Bild 7

Bild 8

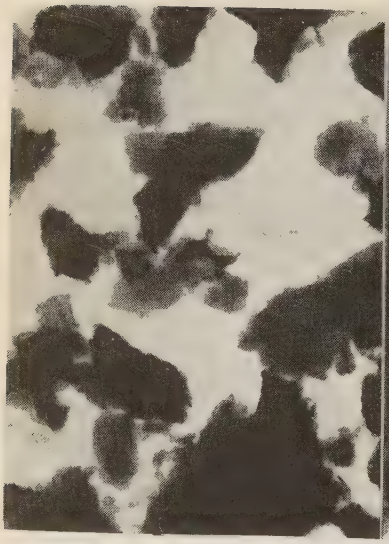

Bild 9

Bild 10

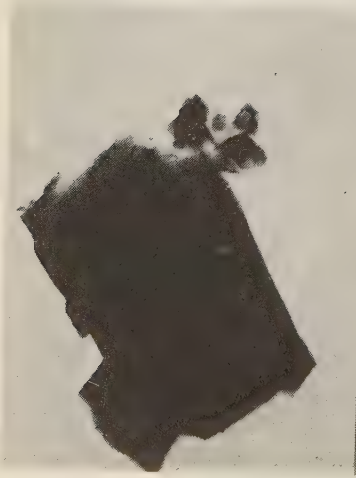

Bild 11

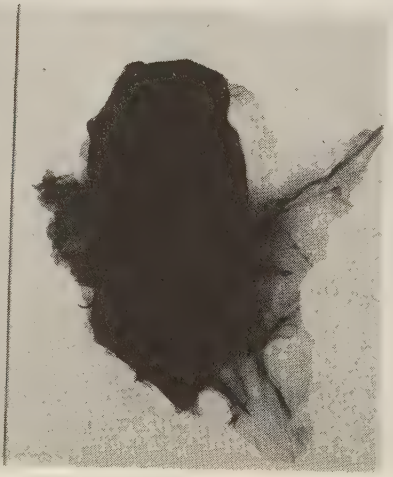

Bild 12

## VI. Literaturverzeichnis

(1) W. Eitel,
Silicate Science, Vol. I: Silicate Structures,
Academic Press, New York and London 1964

(2) H. F. W. Taylor,
The Chemistry of Cements, Vol. I,
Academic Press, New York and London 1964

(3) H. Funk,
Z. anorg. allg. Chem. 291, 277 (1957)

(4) H. D. Megaw und C. H. Kelsey,
Nature (London) 177, 390 (1956)

(5) K. Dornberger-Schiff, F. Liebau und E. Thilo,
Acta crystallogr. (Copenhagen) 8, 752 (1955)

(6) B. Franke,
Z. anorg. allg. Chem. 247, 180 (1941)

(7) H. F. W. Taylor,
J. chem. Soc. (London) 3682 (1950)

(8) R. Willstätter, H. Kraut und K. Lobinger,
Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2462 (1925);
61, 2280 (1928); 62, 2027 (1929)

(9) H. Kraut,
Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1709 (1931)

(10) H. Brintzinger und W. Brintzinger,
Z. anorg. allg. Chem. 196, 44 (1931)

(11) G. Jander und W. Heukeshoven,
Z. anorg. allg. Chem. 201, 361 (1931)

(12) H. Funk,
Z. Naturforsch. $17^b$, 199 (1962)

(13) E. Weitz, H. Francke und M. Schuchard,
Chemiker-Ztg. 74, 256 (1950)

(14) G. B. Alexander,
J. Amer. chem. Soc. 75, 2887 (1953); 75, 5655 (1953); 76, 2094 (1954)

(15) R. Frydrych,
Ber. 97, 151 (1964)

(16) H. Funk und R. Frydrych,
Special Report 90, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, Washington D. C. 1966

(17) E. Thilo, W. Wieker und H. Stade,
Z. anorg. allg. Chem. 340, 261 (1965)

(18) E. Thilo,
Silikattechnik 18, 171 (1967)

(19) W. Wieker,
Chem. Ges. i. d. DDR, 15. Jahrgang, Mai 1968.
Kurzreferat auf der Chemiedozententagung in Merseburg

(20) C. W. Lentz,
Special Report 90, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, Washington D. C. 1966

(21) C. W. Lentz,
Inorganic Chemistry, Vol. 3, p. 574 (1964)

(22) C. W. Lentz,
Magazine of Concrete Research, Vol. 18, Nr. 57 (1966)

(23) F. Zimmermann,
Diplomarbeit 1964, Freie Universität Berlin

(24) L. Heller und H. F. W. Taylor,
Crystallographic Data forthe Calcium Silikates,
Building Research Station (London) 1956

(25) H. Funk, B. Schreppel und E. Thilo,
Z. anorg. allg. Chem. 304, 12 (1960)

(26) St. Brunauer, L. E. Copeland und R. H. Bragg,
J. Phys. Chem. 60, 112 (1956)

(27) H. Funk,
Z. anorg. allg. Chem. 291, 286 (1957)

(28) H. Funk,
Silikattechnik 11, 373 (1960)

(29) H. Funk, B. Fahlke,
Z. anorg. allg. Chem. 334, 99 (1964)

(30) H. Funk,
Z. anorg. allg. Chem. 297, 103 (1958)

(31) H. Funk,
Angew. Chem. 70, 655 (1958)

(32) I. D. C. Mc Connell,
The hydration of larnite and bredigite and the properties of the resulting gelatinous mineral plombierite. Miner. Mag. 30, 672 (1955)

(33) E. Thilo und W. Gessner,
J. prakt. Chem. 12, 310 (1961)

(34) St. Brunauer, D.L. Kantro und L. Copeland,
J. Amer. Chem. Soc. 80, 761 (1958)

(35) H. Funk,
Z. anorg. allg. Chem. 291, 276 (1957)

(36) H. Funk, B. Schreppel und E. Thilo,
Z. anorg. allg. Chem. 304, 13 (1960)

(37) K. S. Mamedow und N. W. Below,
Ber. Akad. Wiss. UdSSR 104, 615 (1956)

(38) A. Grund und M. Pizy,
Acta crystallogr. (Copenhagen) 5, 837 (1952)

(39) J. D. H. Strickland,
J. Amer. Chem. Soc. 74, 862 (1952)

(40) H. Bennett,
Trans. Brit. ceram. Soc. 57, 1 (1958)

(41) G. Alexander,
J. Amer. Chem. Soc. 75, 5655 (1953)

(42) E. Weitz, H. Franch und M. Giller,
Z. anorg. allg. Chem. 331, 249 (1964)

(43) H. Funk und R. Frydrych,
Naturwissenschaften 49, 419 (1962)

Diese Arbeit wurde vom Juni 1964 bis Juni 1968
im Institut für Anorganische Chemie der Freien
Universität Berlin unter der Leitung von
Herrn Professor Dr. H. F u n k durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. F u n k,
danke ich an dieser Stelle sehr herzlich für sein
stetes Wohlwollen, für seine ständige Unterstützung
und für viele wertvolle Anregungen und Hinweise
bei der Anfertigung der Arbeit.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. K. F. J a h r,
danke ich für die ständige materielle Unterstützung
aus Mitteln des Institutes.

## Lebenslauf.

Am 22.11.1930 wurde ich, Friedhelm Zimmermann, als Sohn des damaligen Stadtinspektors Alfred Zimmermann und seiner Ehefrau Adele, geborene Schmiel in Essen geboren.

Vom Frühjahr 1937 bis Herbst 1941 besuchte ich die Grundschule, anschließend bis zum Frühjahr 1951 das Helmholtz-Gymnasium in Essen, an dem ich das Reifezeugnis erhielt.

Zum Sommersemester 1951 ließ ich mich an der Universität Köln immatrikulieren. Zum Sommersemester 1955 wechselte ich zur Freien Universität Berlin, an der ich mit dem Chemiestudium begann. Hier legte ich 1962 die Vorprüfung und 1964 die Diplomprüfung in Chemie ab.
Seit dem 1.1.1965 bin ich wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, an dem ich auch von Juni 1964 bis Juni 1968 die experimentelle Arbeit zur Promotion anfertigte.

Seit dem 19.7.1966 bin ich verheiratet.